Entwicklung eines regenerierbaren Filterhilfsmittels auf Zellulosebasis

Abschlußbericht über eine Untersuchung,
gefördert unter dem Az 24962 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Autoren

Frank Braun, Werner Back, Thomas Becker, Martin Krottenthaler

August 2010

06/02

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	24962	Referat	Fördersumme	117.500,-

Antragstitel	**Entwicklung eines regenerierbaren Filterhilfsmittels auf Zellulosebasis**
Stichworte	Bierfiltration, Anschwemmfiltration, Regenerierbarkeit

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
2 Jahre und 10 Monate	**7.2.2007**	**31.12.2009**	
Zwischenberichte	13.11.2007	5.4.2008	30.9.2008

Bewilligungsempfänger	**Aktienbrauerei Kaufbeuren AG** Hohe Buchleuthe 3 87600 Kaufbeuren	Tel. 08341 4304-11 Fax 08341 4304-50 Projektleitung: Dipl.-Ing. Frank Braun
Kooperationspartner	**KHS AG** Planiger Straße 139-147 55541 Bad Kreuznach	Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Hartmut Evers Dr.-Ing. Hans Westner Dipl.-Braumeister Ulrich Sander Dipl.-Ing. Andreas Zeller
	Technische Universität München – Weihenstephan Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie Weihenstephaner Steig 20 85354 Freising-Weihenstephan	Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Becker Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Werner Back Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Martin Krottenthaler

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Die in der Bierfiltration gängigen kalzinierten Kieselguren enthalten Siliziumdioxid zu 20 bis 25 % als Quarz und bis zu 30 % als Cristobalit, während flußkalzinierte Guren bis zu 45 % Cristobalit enthalten. Quarz und Cristobalit werden, wenn sie in die Lunge eindringen, von der International Agency for Research on Cancer (IARC) als krebserregend bei Menschen eingestuft (Krebsrisikoklasse 1). Zudem entwickelte sich in den letzten Jahren mehr und mehr die Diskussion über die zukünftige Entsorgung der Kieselgur.

Hauptziel des Projektes ist es, eine kieselgurfreie Alternative zur Membranfiltration für kleine und mittlere Brauereien zu entwickeln. Dazu soll Kieselgur durch ein Filterhilfsmittel auf Zellulosebasis ersetzt werden, das vollständig regenerierbar ist. Der verfahrenstechnische Ablauf der Filtration soll vergleichbar sein zur Kieselgurfiltration, um nach wie vor eine einfache Handhabung und einen leichten Sortenwechsel zu garantieren.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Das Projekt umfaßt im wesentlichen folgende Schritte:

systematische Suche nach Labormethoden zur Voraussage der Filtereigenschaften einzelner Filterhilfsmittel und ihrer Mischungen. Die Ergebnisse werden auf zwei Pilotanlagen unterschiedlicher Bauart geprüft. Dabei soll eine Verfahrensweise erarbeitet werden, deren Ergebnisse die technologischen Vorgaben erfüllen. Die KHS AG stellt dabei die Anlagentechnik und die Erfahrung damit. Die Aktienbrauerei ist als mittelgroße Sortimentsbrauerei idealer Versuchsstandort. Die TU München leistet die wissenschaftliche Begleitung und das Gros der Analysentätigkeit.

Die erarbeitete Verfahrensweise wird im weiteren Verlauf einer gründlichen technologischen, ökologischen, ökonomischen, rechtlichen und ernährungsphysiologischen Untersuchung unterzogen.

Ergebnisse und Diskussion

Eine Labormethode zur Einschätzung der Adsorptionskapazität der Zellulose-Filterhilfsmittel wurde erarbeitet und erprobt. Die Anwendung auf aktivierte Fasern zeigte, daß die Adsorptionswirkung alleine für eine weitgehende Bierklärung nicht ausreicht, sondern eine entsprechende Raumsiebwirkung erforderlich ist.

Als Ergebnis einer Analyse der Verwendbarkeit der in der Literatur beschriebenen Filterhilfsmittel- und Filtrierbarkeitstests zur systematischen Filterhilfsmittelbewertung wurde der Filtrierbarkeitstest nach Raible apparativ und operativ für diesen Zweck angepaßt. Anhand der mit diesen neuen Vorgaben durchgeführten Filterhilfsmitteluntersuchungen zeigte der angepaßte Raibletest Eignung als günstige und einfache Alternative zu Pilotversuchen zur Ermittlung von Tendenzen bezüglich der Variation von Filterhilfsmittelzusammensetzungen bei der zu erwartenden Filtrattrübung.

Für Versuchsfiltrationen im Pilotmaßstab standen ein Horizontalfilter ohne bewegte Einbauten und ein Kerzenfilter zur Verfügung. Ein Filtrierverfahren für beide Filteranlagen, mit Zellulosefasern als Filterhilfsmittel, einschließlich Filterreinigung und Filterhilfsmittelregeneration, wurde erarbeitet bzw. adaptiert, beschrieben und in über 100 Filtrierversuchen angewendet und untersucht. Das Verfahren an sich wäre auf jedem gängigen Anschwemmfilter einsetzbar, der über genügend Raum zur Kuchenbildung und die zur Aufbewahrung und Aufbereitung der Filterhilfsmittelsuspension erforderlichen Gefäße verfügt.

Bei einer Leistung von 5 $hL/(m^2 \cdot h)$ war bei Unfiltrattrübungswerten von ca. 40 EBC mit dieser Verfahrensweise eine Standzeit von über 6 h möglich. Die Trübungswerte des Filtrats sind seitlich gemessen mit < 1,0 EBC akzeptabel, während die Vorwärtsstreuung, hier im 25°-Meßwinkel ermittelt, stets > 1,5 EBC und damit deutlich zu hoch für glanzfeines Bier war.

Die Untersuchung von Parametervariationen erbrachte folgende Ergebnisse, denen wegen der – infolge des hohen Versuchsaufwandes – kleinen Anzahl der Wiederholungen und der im laufenden Betrieb der Versuchsbrauerei nicht immer konstant zu haltenden Bedingungen allerdings die statistische Absicherung fehlt. Höheres spezifisches Filtratvolumen erhöhte die Trübung im Auslauf. Konstanter Druck mit teilweisem Kreislauf anstatt konstantem Durchsatz führte ebenfalls zu erhöhter Filtrattrübung. Erhöhte laufende Dosage senkte zwar die Auslauftrübung, aber nicht ohne Einbußen bei der Standzeit.

Druckstöße ließen zwar Trübungsspitzen in das Filtrat gelangen, führten aber zu keinen vorzeitigen Filtrationsabbrüchen und verkürzten die Standzeit nicht. Zwischenzeitlicher Kreislaufbetrieb senkte nur vorübergehend die Filtrattrübung.

Das Filterhilfsmittel war vollständig regenerierbar. Seine mehrfache Regeneration führte zu einer schärferen Filtration, die mit einer schneller ansteigenden Druckdifferenz und verkürzter Standzeit einherging. Die Verwendung von Kieselsol als zusätzliches Filterhilfsmittel wurde erstmals erprobt. Eine Zugabe von 6 g/hL Kieselsol zur laufenden Dosage führte zu deutlich schärferer Filtration bei verkürzter Standzeit, während PVPP hier gegenteiliges Verhalten zeigte.

Die filtrierten Biere waren sensorisch kieselgurfiltrierten Vergleichsbieren gleichwertig. Die Analysen nach chemischen und ernährungsphysiologischen Kriterien zeigten wenige Unterschiede. Im Zellulosefiltrat waren – anders als bei Kieselgur – keine erhöhten Metallionenkonzentrationen zu finden, die vor allem die Geschmacksstabilität beeinträchtigen. Der Gehalt an Natriumionen war indessen als Folge des Aktivierungs- bzw. Regenerationsprozesses um ca. 2 mg/L – damit nicht relevant – erhöht. Die zusätzliche Verwendung von Kieselsol führte hier zu keiner meßbaren Änderung.

Auf dem beschriebenen Stand wäre das Verfahren der Zellulosefiltration kostendeckend, wenn eine fortwährende Regeneration des Filterhilfsmittels mit maximal 1,5 % Masseverlust und -ersatz pro Zyklus im industriellen Maßstab stattfände. Die ökologische Bewertung fällt angesichts nachwachsenden Rohstoffs, dessen Wiederverwendung und umweltfreundlicher Entsorgungsmöglichkeiten positiv aus. Die Technologie ist konform mit dem Deutschen Reinheitsgebot und mit nationalen, internationalen und den meisten verbandsinternen Richtlinien zur Biobierherstellung. Es gibt allerdings auch Verbände, die Zellulose als Filterhilfsmittel nicht zulassen. Der ebenfalls reinheitsgebotskonforme Einsatz von Kieselsol ist indessen bei fast allen Bioverbänden unzulässig.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Projektinhalt, -verlauf und -ergebnisse sind und waren Gegenstand folgender Maßnahmen:

- Vier Vorträge auf dem 42. Technologischen Seminar in Weihenstephan unter dem Titel „Stand der Cellulosefiltration“, 2009.

Veröffentlichungen in Zeitschriften:

- Braun, F.; Back, W.; Krottenthaler, M.: Beer Filtration using Cellulose Fibres – a Review. Monatsschrift für Brauwissenschaft 62 (2009), S. 33-43.
- Braun, F.; Becker, T.; Back, W.; Krottenthaler, M.: Investigation of Beer Filtration Using Cellulose Fibers in a Pilot-Scale Filter Plant. Journal of the American Society of Brewing Chemists 68 (2010), S. 139-147.
- Braun, F.: Positive Fasern – Stand der Anschwemmfiltration mit Zellulosefasern. Brauindustrie 95 (2010), S. 34-37.
- Braun, F.; Becker, T.; Back, W.; Krottenthaler, M.: Bierfiltration mit Zellulosefasern im Überblick. Brauwelt 150 (2010), S. 392-395.
- Braun, F.; Becker, T.; Back, W.; Krottenthaler, M.: An overview of beer filtration using cellulose. Brauwelt International 28 (2010), S. 134-137.

Weitere Veröffentlichungen im Journal of the Institute of Brewing, Chemie Ingenieur Technik, Brauwelt, Brauindustrie und Brauwelt International sind in Vorbereitung.

Fazit

Das Wissen über die Anschwemmfiltration mit Zellulosefasern konnte stark erweitert werden. Die erarbeitete Technologie ist trotz guter Fortschritte wegen der noch nicht ausreichenden Klärschärfe auf dem Stand zum Projektende nicht marktreif. Mit dem Labortest konnte ein wertvolles Hilfsmittel für künftige Forschung und Entwicklung beschrieben werden. Ansätze für weitere Fortschritte in Richtung Marktreife wurden benannt.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung(en)
AG	Aktiengesellschaft
akt	aktiviert
al.	alii
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CIP	cleaning in place
Co.	Compagnie
DAW	deaerated water
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
d.h.	das heißt
DIN	Deutsches Institut für Normung
DN	diameter nominal
EBC	European Brewery Convention bzw. EBC-Einheit(en)
EG	Europäische Gemeinschaft
EN	Europäische Norm
e. V.	eingetragener Verein
Fa.	Firma
FHM	Filterhilfsmittel
F_{spez}	spezifisches Filtratvolumen
Gew.-%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
HPLC	high performance liquid chromatography
Hrsg.	Herausgeber
IARC	International Agency for Research on Cancer
ISO	International Organization for Standardization
k.A.	keine Angabe
KG	Kommanditgesellschaft
konz.	konzentriert
max.	maximal
MEBAK	Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommission
Nr.	Nummer
PVP	Polyvinylpyrrolidon
PVPP	Polyvinylpolypyrrolidon
Ref.	Referenz
reg	regeneriert
RHA	Reishülsenasche
s.	siehe
S.	Seite(n)
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
spez.	spezifisch
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
Tab.	Tabelle
TH	Technische Hochschule
TrS	Trockensubstanz
TU	Technische Universität
u.a.	unter anderem
URL	Uniform Resource Locator
usw.	und so weiter
UV	Ultraviolett
VA	Voranschwemmung
vgl.	vergleiche
Vol.	Volumen
Vol.-%	Volumenprozent
WBC	World Brewing Congress
z.B.	zum Beispiel
ZKL	zylindrisch-konischer Lagertank

1 Einleitung

Für die Bereitung klarer glanzfeiner Biere ist eine Filtration unumgänglich, trotz des Trends zu unfiltrierten Kellerbieren, Zwickelbieren und Hefeweizenbieren. Daher ist die Bierfiltration nach wie vor ein fundamentaler Schritt bei der Bierherstellung. Der Großteil der Verbraucher bevorzugt ein klares Bier und assoziiert Trübungen mit einem abgelaufenen Haltbarkeitsdatum oder vorzeitig schlecht gewordenem Produkt. Von Herstellerseite wird ein langes Haltbarkeitsdatum angestrebt, das innerhalb Deutschlands meist bei sechs Monaten liegt, für Auslandsbiere in der Regel bei 12 Monaten. Sämtliche Trübungskomponenten wie Hefezellen, Bakterien, Oxalat-Kristalle, Protein-Gerbstoff-Verbindungen, ß-Glucane und Hopfenharze müssen daher aus dem Bier entfernt werden. Die Filtration von Bier mit Kieselgur ist heute weltweit Stand der Technik. Wegen der zunehmenden Probleme mit dieser Technologie sind indessen Alternativen gefragt. Gerade der Mittelstand braucht Lösungen, möglichst für vorhandene Anlagentechnik.

In den letzten Jahrzehnten sind immer wieder Arbeiten über die Anschwemmfiltration mittels Zellulosefasern veröffentlicht worden. Das Verhalten von ausschließlich aus Zellulosefasern bestehenden Filterhilfsmitteln wurde ebenso untersucht, wie dasjenige von Zellulosen in Mischungen mit anderen Filterhilfsmitteln. Dabei konnte zwar umfangreiches Wissen erarbeitet werden, eine systematische Auswertung des bisherigen Schrifttums ließ indessen weiteren Forschungsbedarf erkennen. Ziel war die Erarbeitung einer Technologie zur einstufigen Klarfiltration von Bier mit einem umweltfreundlichen regenerierbaren Filterhilfsmittel auf Zellulosebasis. Dabei standen neben der erfolgreichen Abtrennung der Trubstoffe, einem geeigneten Labortest zur Versuchsvereinfachung, vor allem die ökonomische, ökologische und normative Bewertung des Verfahrens im Fokus. Die Zusammenstellung einer sorgfältig getroffenen Auswahl der am Markt gebotenen Zelluloseprodukte zu geeigneten Mischungen hatte bereits im Rahmen eines vorangegangenen Projektes stattgefunden. Die dabei erarbeiteten Zellulosemischungen waren als Basis für die Untersuchungen im Labor- und im Pilotmaßstab beizubehalten und gegebenenfalls mit anderen Filterhilfsmitteln zu ergänzen.

Die vorliegende Arbeit enthält zunächst die Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung der in diesen Mischungen enthaltenen Einzelfilterhilfsmittel und der Mischungen wie Trockensubstanz, äußeres Erscheinungsbild, Partikelgrößen und -oberflächen sowie Permeabilität.

Im Folgenden werden die Arbeiten über Laborverfahren zur Vorhersage der Filtrationseigenschaften dargestellt. Dies umfaßt die Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Ermittlung des Adsorptionsvermögens der Fasern, sowie eines Verfahrens zur Ermittlung der gesamten Filtrationseigenschaften mit einem Anschwemmfilter im Labormaßstab.

Ein komplettes Verfahren zur Zellulose-Anschwemmfiltration inklusive Filterhilfsmittelregeneration und Anlagenreinigung für die zur Verfügung stehenden Pilotfilteranlagen – ein Horizontal- und ein Kerzenfilter – wird ebenso vorgestellt wie die damit erzielten Ergebnisse. Diese umfassen Zelluosefiltrationen inklusive der Variation einzelner Filtrationsparameter und der Filterhilfsmittelzusammensetzung. Dabei waren auch die zusätzlichen Hilfsstoffe Kieselsol, PVPP und RHA Gegenstand von Untersuchungen. Schlüsse und Möglichkeiten für weiterführende Untersuchungen werden ebenso aufgezeigt wie die Einordnung der erzielten Ergebnisse in chemisch-technischer und ernährungsphysiologischer Hinsicht. Am Ende steht eine ökonomische, ökologische und normative Einordnung der erarbeiteten bzw. untersuchten Verfahren.

2 Ausgangssituation

2.1 Filterhilfsmittel in der Bierfiltration – Stand der Filtrationssysteme

Bier wird mit Hilfe von Zellulosefasern bereits seit dem Beginn der industriellen Filtration filtriert, als die Klärung mit Spänen, Filtriersäcken oder leimartigen Substanzen nicht mehr ausreichte [97]. Bereits Enzinger setzte in seinem ersten Filterapparat Zellulosematten ein. Die jahrzehntelang dominierende Massefiltration setzte die Verwendung von Zellulose in der Bierfiltration lange und erfolgreich fort. Mit diesen Systemen waren bereits regenerierbare Filtermittel auf Zellulosebasis im Einsatz. Die heutige Rolle der Zellulose in der Bierfiltration ist verglichen damit eher beschränkt. Zellulose ist Hauptbestandteil der Filterschichten für die Polier- bzw. Sterilfiltration und moderner Schichtenersatzfiltermittel [59] [80]. In Kieselgurfiltern wird sie seit Jahrzehnten als ergänzendes Filterhilfsmittel eingesetzt. Sie dient dabei der besseren Bindung der Voranschwemmung an das Filtermittel, der mechanischen Stabilisierung des Filterkuchens gegen Druckstöße und, durch die Vernetzung innerhalb des Filterkuchens, einem vereinfachten Ablösen des Filterkuchens vom Filtermittel [38].

Zur Filtration von Wein, Saft und Most wird hochreine Alpha-Zellulose (α-Zellulose) bereits seit den 1980er Jahren verwendet. Daneben bewährt sie sich bei Filtrationen in der Zucker-, Dextrose- und Pektinherstellung, in der chemischen Industrie, bei der Abwasseraufbereitung und bei anderen Filtrationsprozessen [113] [121].

Seit Jahrzehnten wird Bier auf der ganzen Welt überwiegend in Anschwemmfiltern mit Kieselgur als Filterhilfsmittel geklärt. Dabei kommen hauptsächlich Kerzen- und Horizontalfilter, aber auch noch Stützschichtenfilter zum Einsatz. Die Diatomeenerde ist als Massenprodukt günstig zu beziehen und zeichnet sich durch hervorragende Filtrationseigenschaften aus; die Technologie ist ausgereift und bewährt. Die wesentlichen Kosten bei der Kieselgurfiltration fallen bei Vorhandenensein der Anlagen für Kieselgurbeschaffung und -entsorgung an [12].

Kalzinierte Kieselguren enthalten Siliziumdioxid mit einem Anteil von 20-25 % als Quarz und bis zu 30 % als Cristobalit, flußkalzinierte Guren enthalten bis zu 45 % Cristobalit. Quarz und Cristobalit liegen in der Kieselgur in lungengängiger Partikelgröße vor und werden, wenn sie in die Lunge eindringen, von der International Agency for Research on Cancer (IARC) als krebserregend bei Menschen eingestuft (Krebsrisikoklasse 1) [65] [106]. Zwar ist Cristobalit nur eingeatmet in der Lunge gefährlich. Seit einigen Jahren verursacht Kieselgurstaub aber wegen des enthaltenen Cristobalits und dessen Einstufung als kanzerogen zunehmend Probleme. Die Kosten für die Entsorgung der gebrauchten Gur und den Schutz der Arbeitnehmer steigen und das öffentliche Ansehen leidet [16]. Aus diesen Gründen wird derzeit intensiv nach alternativen Filtertechnologien geforscht, die in der Lage sind, die Kieselguranschwemmfiltration hinsichtlich Qualität und Wirtschaftlichkeit gleichwertig zu ersetzen [27]. Da alternative Filterhilfsmittel in der Regel teurer sind als Kieselgur, kommt ihrer Regenerierbarkeit bzw. Langlebigkeit dabei besondere Bedeutung zu. So lassen sich die höheren Beschaffungskosten für diese Filterhilfsmittel gegebenenfalls über mehrere Regenerationen kompensieren.

Es gibt Veröffentlichungen über die Verringerung des Cristobalitgehaltes kalzinierter und flußkalzinierter Kieselguren. Mittels Variation der Flußmittel, der Flußmittelkonzentrationen, der Temperaturen und der Kalzinierungszeit konnte die Cristobalitentstehung tatsächlich verringert werden, eine vollständige Vermeidung ist bisher jedoch ohne starke Einschränkung der Permeabilität nicht möglich [109] [110].

Die Verwertung von Gebrauchtkieselgur als Düngerzusatz ist beispielsweise in Deutschland durch die gesetzlichen Einschränkungen der Bioabfallverordnung [14] und der Düngeverordnung [30] zunehmend erschwert. Die Lagerung der Kieselgurschlämme ist aufgrund der schnellen Zersetzung der organischen Fracht problematisch [92] [105], die Zugabe zu Trebern oder Maische scheitert an der Futtermittelverordnung [46], die Einleitung in das Abwasser an den meisten kommunalen Abwasservorschriften bezüglich der Feststoffbeladung [106]. In Deutschland ist derzeit nach der Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen [1] eine Deponierung von unbehandeltem Kieselgurschlamm nur auf Deponien der Klasse III möglich, die landläufig als Sondermülldeponien bezeichnet werden. Dies ist wegen der hohen Gebühren unwirtschaftlich [15].

Alle Versuche, Kieselgur wiederzuverwenden, sind bisher den Nachweis der Wirtschaftlichkeit schuldig geblieben [18]. Dies gilt für die nassen [90] [111] Verfahren ebenso wie für die thermischen [61] [81] [112].

Zwar gibt es in der Braubranche etablierte Alternativen zur Kieselgurfiltration, wie z.B. die Tangentialflußfiltration. Diese sind aber nicht in jeder Brauerei einsetzbar. Vor allem den Brauereien mit großer Sortenvielfalt und häufigen Produktwechseln bzw. schwankender Unfiltratqualität fehlen wirtschaftliche Alternativen [44] [118].

Ein vor diesem Hintergrund entwickelter neuartiger Horizontalfilter war Mittelpunkt der vorliegenden Untersuchung. Der Horizontalspaltsiebfilter arbeitete mit regenerierbarer Zellulose anstelle von Kieselgur als Filterhilfsmittel. Durch die Regenerierbarkeit sollten die gegenüber Kieselgur höheren Beschaffungskosten für Zellulose kompensiert werden. Zellulose ist gesundheitlich unbedenklich und es bestand Anlaß zu der Annahme, daß sie nach ihrer Verwendung im Filtrationsprozeß günstig und unproblematisch kompostiert werden kann.

2.2 Voraussetzungen für die Anschwemmfiltration

Bei der Kuchenfiltration in reiner Form lagern sich die Partikel an der jeweils aktuellen Kuchenoberfläche ab, die dadurch ständig erneuert wird. Es liegt eigentlich eine Oberflächenfiltration mit laufend veränderter Oberfläche vor [78] [126]. Bei Bier wandern – abhängig vom gewählten Filterhilfsmittel – Partikel in den Kuchen, so daß in der Tiefe des Kuchens noch eine Abtrennung stattfindet, und damit neben einer Oberflächenfiltration mit laufend erneuerter Oberfläche auch eine Tiefenfiltration vorliegt. Eine unvollständige Benetzung der Filterhilfsmittelpartikel erhöht die Druckdifferenz und muß vermieden werden [53] [64].

Die Partikelabtrennung in der Tiefe beruht auf zwei verschiedenen Wirkungsprinzipien [57]. Einerseits werden Partikel durch Anziehung zurückgehalten, deren Abmessungen viel kleiner sind als die Porendurchmesser – und die also von der Größe her den Filter leicht passieren könnten. Der adsorptive Mechanismus kann in Bezug auf Filtrationseffizienz, Durchflußrate und Abtrennungskapazität mehr leisten als die Raumsiebwirkung, die größere Partikel im Filter zurückhält [103]. Gerade bei tiefenwirksamen Filterhilfsmitteln ist jedoch darauf zu achten, daß das Bier nicht durch Adsorption wertvoller Inhaltsstoffe negativ verändert wird [67]. Kieselgurfiltration trennt Partikel vor allem an der jeweiligen Oberfläche ab. Es ist jedoch auch Tiefenwirkung gegeben [64] [106]. Bei Zellulose ist ein größerer Anteil der Tiefenwirkung anzunehmen.

Bei der Anschwemmfiltration müssen Unfiltrat, Filtermittel und Filterhilfsmittel aufeinander abgestimmt sein [28]. Sie ermöglicht dann eine flexible und auf die Unfiltratqualität abgestimmte Arbeitsweise. Die meisten anderen Filtrationsarten können dies nicht.

An ein Filterhilfsmittel zur Anschwemmfiltration sind folgende Anforderungen zu stellen:

- es muß lebensmittelecht sein;
- es muß suspensierbar sein;
- es muß anschwemmbar sein;
- es muß homogenisierbar sein [90].

Im Unterschied zu Horizontalfiltern muß bei Kerzenfiltern eine permanente Durchströmung des Filterkuchens gegeben sein, damit dieser keinen Schaden nimmt. Allen Kerzenfiltern ist gemeinsam, daß die vertikale Strömungsgeschwindigkeit im Filterkessel abnimmt. Unter der Lochplatte erreicht sie den Wert Null. Der Einlaufverteiler soll hier einen Ausgleich schaffen. Er erzeugt sogenannte vagabundierende Strömungen im Kessel, die eine Filterhilfsmittelverteilung auch bis ans obere Kerzenende gewährleisten sollen. Eine Anpassung an unterschiedliche Sinkgeschwindigkeiten von Filterhilfsmitteln, vor allem alternativen, ist mit klassischen Kerzenfiltersystemen daher nur sehr schwierig zu erreichen [66]. Deshalb war die Anwendung der Anschwemmfiltration mittels Zellulose im Kerzenfilter ein Gegenstand des Projekts.

2.3 Herkunft der Zellulosefasern

Zellulose ist das isotaktische β-1,4-Polyacetal der Zellobiose $(C_6H_{10}O_5)_n$ und bildet unverzweigte, wasserunlösliche Ketten (s. Abb. 2.1). Dieses Polysaccharid ist die am häufigsten vorkommende organische Verbindung in pflanzlichem Gewebe. Sie kommt meist in Verbindung mit Hemizellulosen und Lignin vor, und besitzt eine mikrokristalline Faserstruktur. In alkalischer Lösung quillt Zellulose stark auf, kurzkettige Anteile mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von weniger als 200 gehen in Lösung [41] [58].

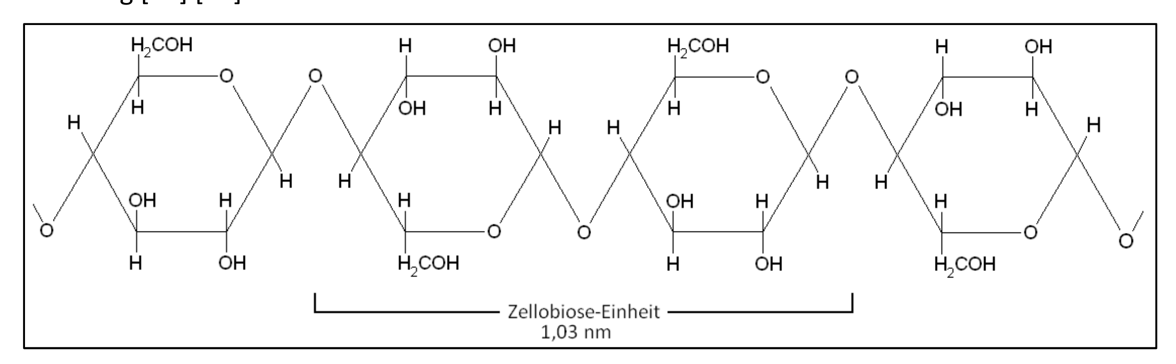


Abb. 2.1: Ausschnitt aus der Strukturformel von Zellulose [41]

Zellulose besitzt eine besondere Stellung unter den Filterhilfsmitteln. Sie gehört zu den Produkten, die man bei einem besonnenen Gebrauch nicht erschöpfen kann, da sie laufend nachwachsen. Die Jahresproduktion beträgt nach SANDERMANN $1{,}3 \cdot 10^9$ t/Jahr. Ein Baum erzeugt pro Tag ca. 13,7 g Zellulose [108]. Die für Getränkefiltration erforderliche hochreine Alpha-Zellulose muß geschmacksneutral sein, damit das Filtrat nicht negativ beeinträchtigt wird [121]. Sie ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Zu ihrer Gewinnung werden Hölzer von ihrer Rinde befreit, danach in ca. 1-4 cm große Schnitzel zerkleinert und die Fasern voneinander getrennt, entweder durch Druckkochung im chemischen Aufschluß oder per mechanischer Zerkleinerung. In der Produktion der Chemiezellulose ist darauf zu achten, daß die Hemizellulosen, die für die Papierherstellung bedeutend sind, entfernt werden. Dieser Vorgang und das Lösen von Lignin aus den Fasern geschehen durch ein saures Sulfitverfahren mit scharfen Aufschlußbedingungen und einer folgenden alkalischen Veredelung. Am Ende dieses Prozesses wird die Zellulose gewaschen und gebleicht. Dadurch wird sie aufgehellt, und ihr Reinheitsgrad kann durch die Elimination von unerwünschten Bestandteilen erhöht werden [41] [145]. Fibrillierte Zellulosen, welche in der Filtration teilweise verwendet werden, durchlaufen noch einen weiteren Bearbeitungsprozeß, die sogenannte Fibrillierung. Durch mechanische Belastung werden Fasern aus dem Gewebeverbund gerissen. Je nach Beanspruchung der Faserstoffe spricht man von stark oder schwach fibrillierten Zellulosen. Alternativ kann auch enzymatisch fibrilliert werden. Für die Filtrationseigenschaften sind der Mahlgrad, die Faserlänge und der Grad der Fibrillierung von großer Bedeutung [19] [124].

2.4 Bekannte bzw. bereits erforschte Filtrationseigenschaften von Zellulosefasern

Die wesentlichen Erkenntnisse folgender Autoren sind im Folgenden zusammengefaßt: EVERS [40], DONHAUSER [26] [27], WACKERBAUER [141] [143] und LIU [77], die sich mit der Anschwemmfiltration mit Zellulose und PVPP befassen. Daneben wurden weitere Arbeiten über ähnliche Filtertechnologien ausgewertet [16] [33] [52] [66] [87] [89] [90] [144] [147]. Die bisher veröffentlichten Erkenntnisse zum Anschwemmverhalten von Zellulosefilterhilfsmitteln lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Zellulose läßt sich gut anschwemmen und bildet als Voranschwemmung eine feinfaserige, papierartige Schicht, die für eine gute Haftung auf dem Filtermittel bei freibleibenden Poren sorgt. Dabei ist sie in der Lage, Schadstellen zu überbrücken. Sie bildet elastische, anpassungsfähige Filterkuchen, die sich leicht und sauber vom Stützgewebe lösen lassen. Das Sedimentationsverhalten der Zellulose unterscheidet sich von dem der Kieselgur. Während eine Kieselgursuspension einen eher festen Bodensatz bildet, der über die Zeit wächst, bildet eine Zellulosesuspension schnell eine scharfe Trennlinie, die sich über die Zeit nach unten bewegt (s. Abb. 2.2).

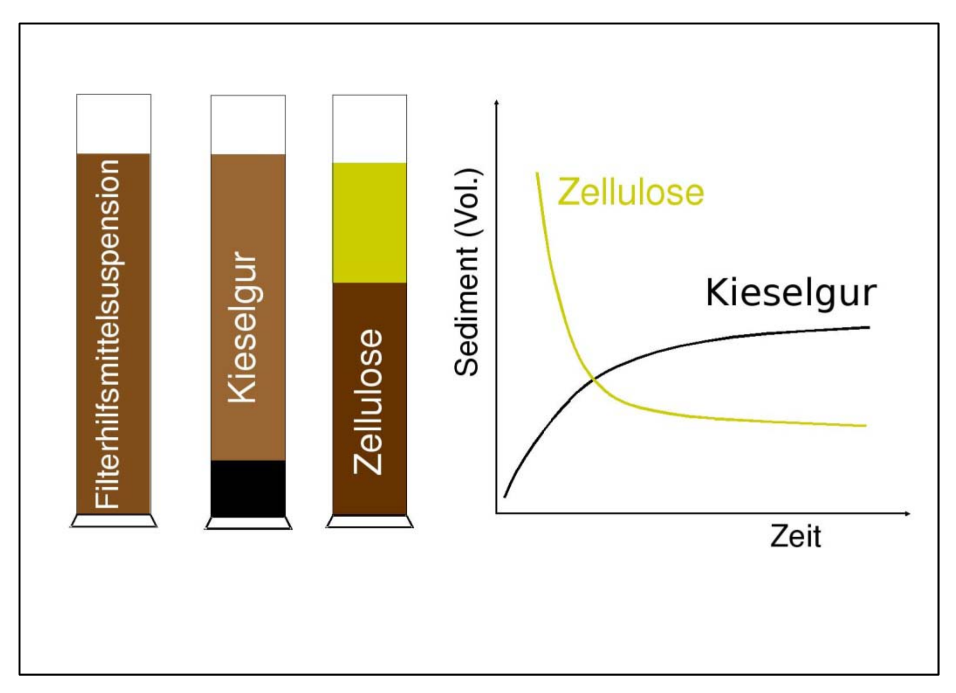


Abb. 2.2: Sedimentationsverhalten von Zellulose und Kieselgur [40]

Daher muß beim Anschwemmen und auch beim laufenden Dosieren jegliche Entmischung der angerührten Filterhilfsmitttelsuspension sorgfältig vermieden werden [141]. Die Voranschwemmung in Horizontalfiltern ist im Sinne einer gleichmäßigen Verteilung auf den Sieben nicht mit einem Einlauf, sondern von oben und von unten und mit doppelter Filtrationsgeschwindigkeit durchzuführen. Bei der Voranschwemmung erwies sich eine Flächenbelastung von ca. 1,75-2,0 kg/m² als optimal. Deutlich knappere Voranschwemmung führt zum vorzeitigen Verblocken, entsprechend stärkere zum vorzeitigen Erschöpfen des Trubraums. Als laufende Dosage sind 150 g/hL oder mehr nötig. Auf Filtern mit 25 mm Siebabstand führt der begrenzte Trubraum zu frühzeitigem Abbruch der Filtration [40]. Die Trubkapazität üblicher, für Kieselgur ausgelegter Filter muß deswegen für die Anschwemmfiltration mit Zellulosefasern vergrößert werden.

Bezüglich der Zusammensetzung der Filterhilfsmittel wird in der Literatur Folgendes als relevant erachtet:

Vereinfacht dargestellt führen zunehmender Mahlgrad und zunehmender Fibrillierungsgrad zu einer Zunahme des Kuchenwiderstandes [77]. Dabei stehen die drei wesentlichen Fasertypen in Wechselwirkung. Lange Fasern bilden ein Stützgeflecht und lockern den Kuchen auf, erhöhen seine Kompressibilität und vermindern in hohen Anteilen und bei großen Trübungen die Leistung. Kurze Fasern bilden ein feines Netz, verringern dadurch die Kompressibilität und vermindern ihrerseits in hohen Anteilen und bei großen Trübungen die Leistung. Fibrillierte Fasern reduzieren bei entsprechendem Anteil die Trübung, allerdings erhöhen sie dann auch die Kompressibilität [40]. Ein Anteil fibrillierter Zellulose ist unabdingbar. Nicht die Feinheit der Zellulose, sondern der Grad des mechanischen Aufschlusses der Fibrillen ist für die Trübungsreduzierung und für die Glanzfeinheit ausschlaggebend [143].

Daneben sind weitere Eigenschaften der Zellulosefilterhilfsmittel zu beachten:

Der Druckanstieg verläuft anfangs nahezu linear. Filterkuchen aus Zellulosefasern sind jedoch inhomogen und kompressibel. Dadurch nimmt der Durchflußwiderstand bei steigender Druckdifferenz überproportional zu [3] [77] [143]. Bei Filtrationen ohne vorgeschalteten Separator führen insbeson-

dere schlecht filtrierbare Biere zu vorzeitigen Filtrationsabbrüchen. Je dicker der Filterkuchen, desto anfälliger ist er gegen Trubdurchschlag infolge von Druckstößen [40] [147]. Zunächst höhere und nach 2 h verringerte Dosage bringt nicht die vermutete Verbesserung der Trübungswerte, verringert indessen die Standzeit. Auch stärkere Voranschwemmungen kosten Standzeit [26] [27].

Bei Filtrationen mit PVPP-haltiger Mischung kann ein geringfügig niedrigerer Trübungswert des Filtrates erzielt werden [26] [27]. Ein statischer Mischer, der vor dem Filter angeordnet wird, verbessert die Verteilung – und damit die Einwirkung der adsorptiven Elemente dieser tiefenwirksamen Filterhilfsmittel aus der laufenden Dosage [63] [143].

Hochreine Alpha-Zellulosen enthalten noch 3-10 % mit Natronlauge auswaschbaren Anteil. Deshalb werden sie vor der ersten Filtration mit Natronlauge „aktiviert“. Die Masseverluste betragen dabei 5-7 %. Danach bleiben die Teilchengrößen auch über 20 Filtrationen nahezu unverändert. Suspensierte Zellulose-Filterhilfsmittelmischungen können unter Lauge ohne Qualitätsverlust über ein Jahr gelagert werden. Bei kurzer Lagerung – bis fünf Tage – kann auf die Konservierung verzichtet werden. Zellulose wirkt Anlagen gegenüber nicht abrasiv. Zellulose kann umweltfreundlich verfüttert, kompostiert oder verbrannt werden [121].

Die Möglichkeiten der Regeneration werden folgendermaßen beschrieben:

In alkalischem Milieu können die abfiltrierten Trübungsbestandteile durch das Aufquellen der Zellulose ausgewaschen werden. Zellulose kann daher mit verdünnter Natronlauge regeneriert werden, analog dem bekannten Verfahren bei PVPP. Die besten Ergebnisse erzielte Evers mit zweiprozentiger Lauge zwischen 40 und 50 °C bei einer halbstündigen Regeneration [40]. Die Regeneration kann direkt im Filter oder nach dem Austragen durchgeführt werden. Kalt sind die Filterkuchen für ein Abschleudern aus Horizontalfiltern teilweise zu stark verfestigt [26] [27]. In der Wärme geht die Regeneration schneller vonstatten [141].

2.5 Potentielle zusätzliche Hilfsmittel bei der Zellulosefiltration

2.5.1 Literaturübersicht bezüglich zusätzlicher Filterhilfsmittel

Bei der Kieselgurfiltration kommen häufig zusätzliche Filterhilfsmittel zum Einsatz. Meist werden Perlit und Zellulose zugegeben, daneben Klärmittel wie Kieselgel und PVPP. Aufgabe dieser Zusätze ist die positive Einflußnahme auf die Filtrationsergebnisse in Bezug auf Filtratqualität und Filterstandzeit [42].

Folgende weitere in Frage kommende Filterhilfsmittel sind in der Literatur beschrieben: Aktivkohle verbessert bei der Anschwemmfiltration mit Zellulosefasern die Trennschärfe wesentlich [45]. Durch die starke Adsorption positiver Bierinhaltsstoffe wird jedoch die Bierqualität beeinträchtigt. Asbest kommt wegen der Gesundheitsgefährdung für die Mitarbeiter trotz bester Eignung nicht mehr in Frage [127]. Bentonit ist nicht anschwemmbar und nicht chemikalienstabil. Fällungskieselsäure ist in Laugen und heißen Säuren löslich und damit nicht regenerierbar [45]. Über Filterkohle wird in der Literatur als nicht aktivierte Kohle für Filtrationszwecke berichtet. Sie besitzt keine adsorptiven Eigenschaften. Über eine Verwendung in der Brauindustrie ist nichts bekannt. Da sie keine innere Porosität besitzt und hinsichtlich der Adsorption gegenüber aktivierter Kohle unterlegen ist, scheint ihr Einsatz auch nicht interessant [85]. Kieselgele werden in der Brauindustrie als Eiweißstabilisierungsmittel eingesetzt. Sie kommen als Zusätze bei der Anschwemmfiltration zum Einsatz. Grundsätzlich könnte man sie bei passender Korngrößenverteilung auch selbst als Filterhilfsmittel verwenden, vor allem, wenn ihre Form und Größe die Permeabilität des Filterkuchens nicht beeinträchtigt [22] [23]. Sie über-

stehen allerdings alkalische Regenerationen nur teilweise [34] und können leicht zerbrochen oder abgerieben werden [56]. Kieselgur ist nicht biologisch abbaubar und birgt Gesundheitsrisiken für die Mitarbeiter (s.o.). Kunstfasern wurden 2007 als Hauptbestandteil eines regenerierbaren Filterhilfsmittels auf Basis künstlicher Polymere (Polystyrol und PVPP) vorgestellt [93]. Hier liegen noch keine belastbaren Ergebnisse vor. Daneben beschrieben BROCHETON et al. [21] 1995 sowie BONACCHELLI et al. [17] Ende der 90er Jahre solche Verfahren, ein großtechnischer Einsatz wurde jedoch nicht bekannt. Mineralische Fasern sind nicht biologisch abbaubar. Polyethylen schwimmt auf und ist kaum anschwemmbar. Mit Perlit und Zellulose werden zwar sehr gute Filtrationsergebnisse erzielt [49], Perlit kann jedoch nur schwer entkeimt werden, wird vor allem durch Pumpen mechanisch zerkleinert und kann deswegen kaum regeneriert werden. Polyamid (Nylon 66) hat auch stabilisierende Wirkung, ist jedoch nicht biologisch abbaubar. PVPP ist als Bestandteil des F&S-Systems in Mischungen mit Zellulosefasern gut untersucht [40]. (Mais-)Stärke ist ab 50 °C teilweise löslich und kann somit nicht heiß sterilisiert werden. Wegen der kugelartigen unporösen Struktur verbessert sie die Filtrationseigenschaften nicht [20]. Sinterglas hält der unvermeidbaren mechanischen Belastung nicht stand [79].

2.5.2 Kieselsol als Hilfsmittel bei der Bierherstellung

Kieselsol wird bereits seit 1940 in der Getränkeindustrie bei der Schönung von Wein und Fruchtsäften eingesetzt. Die Verwendung von Kieselgel bei der Klärung von Bier, beruhend auf der Adsorption von biertrübendem Eiweiß, begann im Jahr 1961 durch die Erfindung von RAIBLE. 1972 wurde erstmals der Einsatz von Kieselsol, das ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Kieselgel ist, bei der Bierherstellung erwähnt [101]. Der Einsatz von Kieselsol bei der Zellulosefiltration als Zugabe zur laufenden Dosage war bisher nicht beschrieben. Er wurde im Rahmen dieser Arbeit erprobt (siehe Kapitel 4.6.4).

Kieselsäuresol (Kieselsol) ist eine kolloidale Lösung von Siliziumdioxid (SiO_2) in Wasser, die Partikel aus hochreiner amorpher Kieselsäure ($Si(OH)_4$) enthält. Diese unvernetzten, kugelförmigen Partikel sind an der Oberfläche hydroxyliert und haben keine innere Porosität. Daneben sind sie elektrisch negativ geladen, wodurch sie vor Agglomeration und Ausfällung geschützt sind. Die Kieselsolpartikel weisen eine Größe von 5-150 nm auf. Kieselsol besitzt je nach Größe der Partikel einen variierenden Gehalt an Siliziumdioxid, der zwischen 10 und 50 Gew.-% SiO_2 liegen kann. Die spezifische Oberfläche von Kieselsol kann pro Gramm SiO_2 einen Wert zwischen 50 und 700 m² annehmen. Kommt es zur Ausfällung der Kieselsäure, was beispielsweise durch Verunreinigungen (Elektrolyte), Wasserverdunstung oder Gefrieren geschehen kann, bildet sich irreversibel ein festes, wasserunlösliches Kieselgel. Bei Beachtung dessen ist Kieselsol jahrelang lagerfähig. Kieselsol erscheint bläulich opalisierend bis milchig trüb.

Bier ist eine stark elektrolythaltige Flüssigkeit. Kommt Kieselsol mit den Elektrolyten des Bieres in Kontakt, entsteht irreversibel festes Kieselgel. Dabei vernetzen sich die Kieselsäurepartikel der Kieselsole unter Bildung von Si-O-Si-Verbindungen und Kieselsäurehydrogel-Verbände (wie in Abb. 2.3 dargestellt) entstehen. Diese Ausfällungen adsorbieren Trübungspartikel des Bieres und reißen diese bei ihrem Sedimentationsvorgang mit zu Boden. Die Eiweißstabilisierung im Bier geschieht, indem die kälteempfindlichen Proteine in die Zwischenräume des Kieselsäurehydrogels absorbiert und fest eingebunden werden. Es wurden Sedimentationsgeschwindigkeiten von 5-7 m pro Tag gemessen, während die Trübungsteilchen normalerweise am Tag lediglich ca. 0,5 m sedimentieren [86] [114].

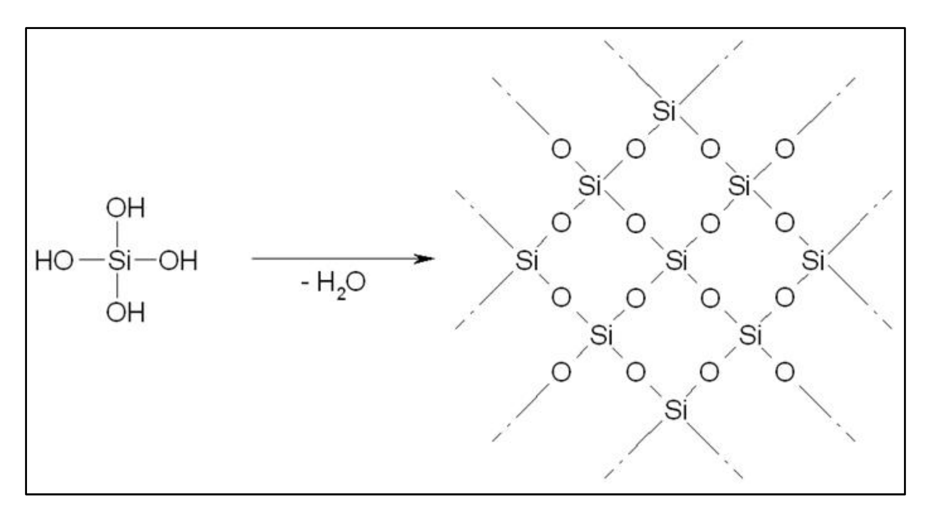


Abb. 2.3: Entstehung eines Siliziumdioxid-Netzes (Kieselsäurehydrogel) aus Kieselsol durch Kondensation

Die Bildung von Kieselgel ist abhängig vom pH-Wert, Elektrolytgehalt sowie dem Kolloidsystem des Bieres. So ist Kieselsol bei pH-Werten zwischen 5 und 6 besonders instabil und wird stabiler, je niedriger der pH-Wert des Bieres ist.

RAIBLE et al. konnten nachweisen, daß durch die Zugabe von Kieselsol zum Bier dessen Gehalt an Kieselsäure im Endprodukt nicht zunimmt, und daß Kieselsol somit den Anforderungen aus § 9 des Vorläufigen Biergesetzes entspricht [101] [140].

2.5.3 Polyvinylpolypyrrolidon (PVPP) als Bierklärmittel

PVPP ist eine dreidimensionale Vernetzung (s. Abb. 2.4) der eiweißähnlichen Verbindung Polyvinylpyrrolidon (PVP). Es zeigt sich als ein weißes Pulver, das in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist und in Wasser lediglich quillt. Die für die Bierbereitung wesentliche Eigenschaft dieses Stoffes ist die selektive Bindung an gerbstoffhaltigen (phenolischen) Verbindungen, die auf einer pH-abhängigen Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beruht: Im sauren Bereich werden Phenole gebunden, im alkalischen Bereich werden sie hingegen abgespalten. Dadurch kann PVPP bei üblichen pH-Werten von 4,2-4,5 im Bier vorliegende trübungsaktive Gerbstoffe binden und dann abfiltriert werden. PVPP wird entweder zur laufenden Dosage zusammen mit Kieselgur als verlorenes Klärmittel zugegeben, oder in einem zweiten Schritt separat zudosiert, und nach der Abtrennung mit Natronlauge regeneriert. In diesem Fall ist es nahezu unbegrenzt wiederverwendbar, bis auf 0,5-1 % Substanzverlust pro Regenerationszyklus [74]. Der Einsatz zur Bierstabilisierung ist im In- und Ausland etabliert, dies gilt für Verfahren mit Regeneration des PVPP ebenso wie für den verlorenen Einsatz [135].

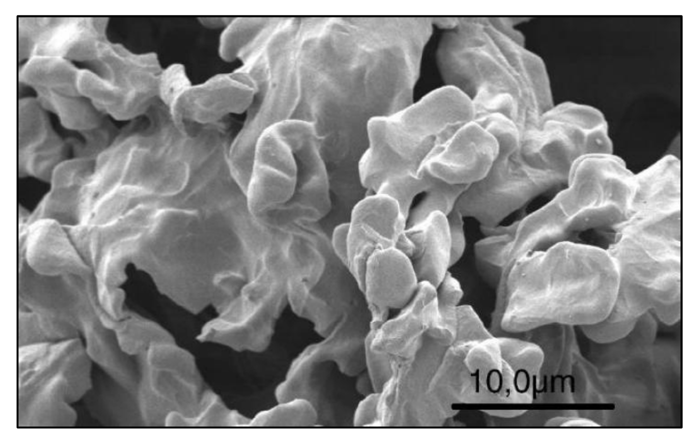


Abb. 2.4: REM-Aufnahme von PVPP [3]

2.5.4 Reishülsenasche (RHA) als Filterhilfsmittel

Reishülsenasche ist ein Nebenprodukt bei der Reistrocknung. Die während der Trocknung der Reiskörner anfallenden Reishülsen werden einem Verbrennungsprozeß unterzogen. Durch neue Verwertungswege gibt es die in der Vergangenheit aufgetretenen Entsorgungsprobleme mit den Reishülsen heute nicht mehr. Der größte Teil wird zur Energiegewinnung verwendet, ein Teil der Asche wird zu Filterhilfsmitteln weiterverarbeitet. Die Reishülsen werden mehrfach für einen Zeitraum von 2-300 s Temperaturen zwischen 540 und 1370 °C ausgesetzt. Anschließend werden sie gemahlen und gesiebt. Nach einer Windsichtung wird ihre Oberfläche behandelt. Das Resultat sind verschiedene Feinheitsgrade von RHA für verschiedene Filtrationsanwendungen [76].

RHA hat eine höhere Porosität als der feinste Grad handelsüblicher Filterhilfsmittel, allerdings besitzt sie im Vergleich größere Partikel. Die physikalische Struktur von RHA zeigt exzellente Filterhilfsmitteleigenschaften. Neben der bereits angesprochenen hohen Porosität besitzt RHA eine große spezifische Oberfläche, ermöglicht eine weitgehende Filtratklärung und eine hohe Fließgeschwindigkeit. RHA ist inert gegenüber sämtlichen bisher untersuchten Bierinhaltsstoffen [76].

RHA besteht, ebenso wie Kieselgur, zum größten Teil aus Siliziumdioxid. Der Vorteil von RHA gegenüber Kieselgur liegt jedoch vor allem in dem deutlich geringeren Anteil an gesundheitsschädlichen kristallinen Fraktionen (s. Tab. 2.1 und Tab. 2.2). Während der kristalline Anteil in RHA max. 1-1,5 % beträgt, kann er bei Kieselgur Werte bis 70 % erreichen.

Tab. 2.1: Eigenschaften von Kieselgur, Zellulose und RHA [2]

Eigenschaft	RHA	Kieselgur	Zellulose
Permeabilität [Darcy]	0,2-5	0,05-30	0,4-12
Mittlere Porengröße [µm]	0,5-10	1,1-30	k.A.
Verdichtbarkeit	niedrig	niedrig	hoch
Metall-Kontamination	niedrig	mäßig	niedrig
Anteil an kristallinem Silizium [Gew.-%]	< 1	0-70	-

Die chemische Zusammensetzung von RHA unterscheidet sich von Kieselgur unter anderem durch die teilweise deutlich geringeren Mengen an einzelnen Metalloxiden. Bei den beiden für die Bierqualität wichtigen Metallen Eisen und Kalzium ist insbesondere bei Eisen(III)-oxid in RHA ein deutlich geringerer Gehalt festzustellen (s. Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Vergleich der chemischen Zusammensetzung von RHA und Kieselgur [2] [112]

Stoff	chemische Formel	RHA-Bestandteil [%]	Kieselgur-Bestandteil [%]
Siliziumdioxid	SiO_2	(amorph) 93,0 ± 4,0 (kristallin) < 1,5	80,0-99,0
Kohlenstoff	C	5,0 ± 1	k. A.
Magnesiumoxid	MgO	0,2 ± 0,2	0,5-3,0
Aluminiumoxid	Al_2O_3	1,1 ± 0,4	0,1-6,0
Kaliumoxid	K_2O	2,20 ± 0,1	0,5-3,0
Eisen(III)-oxid	Fe_2O_3	0,4 ± 0,1	< 3,0
Kalziumoxid	CaO	2,0 ± 0,1	0,5-2,0
Natriumoxid	Na_2O	0,14 ± 0,04	0,5-3,0
Titan(IV)-oxid	TiO_2	k. A.	0,5-3,0

Unter dem Mikroskop zeigt Reishülsenasche (Abb. 2.5) Ähnlichkeiten zur Kieselgur in Bezug auf die poröse Struktur.

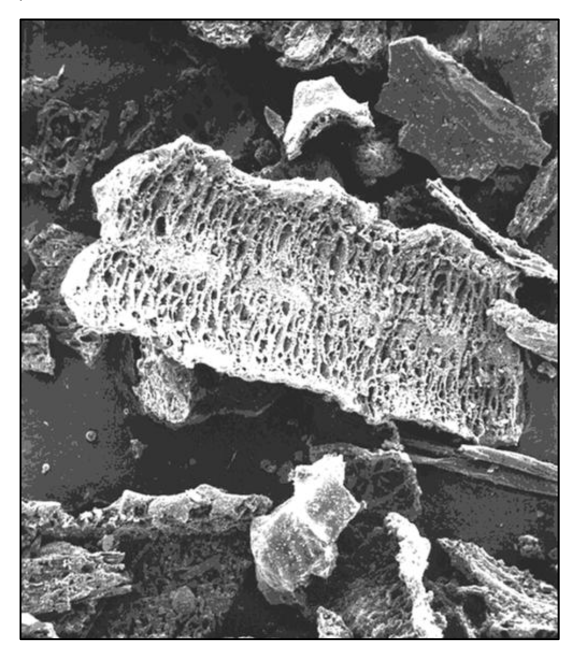


Abb. 2.5: RHA-Partikel unter dem REM [2]

VILLAR et al. führten 2004 Bierfiltrationen mit 100 % ursprünglicher, das heißt nicht vermahlener RHA, Mischungen von Perlit mit solcher RHA und 100 % Perlit durch. Perlit ist ein durch thermische Expansion hergestelltes Filterhilfsmittel aus vulkanischem Obsidiangestein. Dabei erzielten die Autoren das beste Ergebnis mit einer Mischung aus gleichen Teilen RHA und Perlit. RHA pur oder in Mischungen mit einem Anteil von mehr als 75 % führten zu einem schnellen Abfall der Fließgeschwindigkeit und dadurch zu geringem Filtratvolumen. Die Filtrattrübung mit 100 % Perlit und 50 % RHA – 50 % Perlit war vergleichbar. Daher empfahlen die Autoren aufgrund des deutlich geringen Preises von RHA die Mischung beider Filterhilfsmittel und weitere Versuche mit 100 % vermahlener RHA [139].

2.6 Bewertung von Filtrationsergebnissen (Grundlagen)

2.6.1 Trübungsmessung

Da sich Licht in optisch homogenen Medien geradlinig ausbreitet, sind zu seiner Ablenkung Hindernisse, also zum Beispiel Partikel erforderlich, die seine Bahn ändern. Diese sogenannte Streuung ist von der Wellenlänge des Lichtes, vom Medium und von der Partikelbeschaffenheit abhängig. In Bier suspensierte Partikel können abhängig von ihrer Anzahl, Größe und Form durchstrahlendes Licht streuen. Bei Wahrnehmbarkeit mit dem menschlichen Auge erscheint die Flüssigkeit trüb. Allerdings sind der visuellen Beurteilung des Phänomens enge Grenzen gesetzt – sowohl in Bezug auf die Intensität als auch in Bezug auf die Differenzierung. Daher sind heute Trübungsmeßgeräte im Brauereialltag fest etabliert, die entweder direkt im Produktstrom oder im Labor zum Einsatz kommen. Die Meßwerte werden für Bier, zumindest in Europa, in EBC-Einheiten, einem Vergleich mit einem Formazin-Trübungsstandard, angegeben. Die direkte Messung des Durchlichtes, oder genauer des nicht geradlinig durchgeleiteten Lichts, ist zugunsten der Streulichtmessung aufgegeben worden, die hier differenzierte Informationen bieten kann. In der Regel wird die Biertrübung heute durch die Messung der Intensität des an den Feststoffpartikeln gestreuten Lichts in zwei Grundrichtungen ermittelt. Das Vorwärtsstreulicht wird häufig unter einem Winkel von 12-25°, das seitliche Streulicht unter 90° gemessen. Anhand der Messungen unter diesen beiden unterschiedlichen Richtungen kann im Bereich von sichtbarem Licht, also bei einer Wellenlänge zwischen 400 und 700 nm, durch Verhältnisbildung eine Aussage über die vorliegenden Partikelgrößen gemacht werden. Die sogenannte 90°-Trübung entsteht hauptsächlich durch Lichtstreuung an Protein-Gerbstoff-Kolloiden, die kleiner als 1 µm im Durchmesser sind. Hefezellen, Proteine und Filterhilfsmittel – ebenso wie die hier nicht bedeutenden mikrobiellen Kontaminanten und komplexe Teilchen aus Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen oder Glucanen – streuen wegen ihrer deutlich größeren Durchmesser von mehr als 1 µm wesentlich stärker vorwärts und werden deshalb im 25°-Winkel erfaßt [9] [62] [82] [142].

2.6.2 Chemisch-physikalische Stabilität

Die Sicherung der chemisch-physikalischen oder nichtbiologischen Stabilität eines Bieres ist ein wichtiger Punkt bei der Gewährleistung der Mindesthaltbarkeitsdauer. Unter dem Begriff Bierstabilität sind mehrere Aspekte zusammengefaßt, die ein Gleichbleiben der Qualitätsmerkmale nach dem Abfüllen beinhalten. Als chemisch-physikalische Stabilität wird die Zeitspanne bezeichnet, während der ein Bier unter Normalbedingungen gelagert werden kann, bis zu dem Zeitpunkt, von dem an der Kunde das Bier wegen seiner Trübung oder seines Bodensatzes nicht mehr akzeptiert [4].

2.7 Laborverfahren zur Vorhersage der Filtrationseigenschaften

2.7.1 Literaturrecherche nach geeigneten Filterhilfsmittel- bzw. Filtrierbarkeitstests

Zur Vermeidung unnötigen Versuchsaufwandes im Pilot- oder gar im Praxismaßstab könnte ein Verfahren zur Voruntersuchung von einzelnen Filterhilfsmitteln bzw. von Filterhilfsmittelmischungen dienen. Die in der Literatur beschriebenen Filterhilfsmittel- bzw. Filtrierbarkeitstests wurden darauf untersucht, ob sie sich, ggf. modifiziert, dazu eignen. Der eigentliche Zweck von Filtrierbarkeitstests ist, die Filtrierbarkeit von Bier zu untersuchen, um Vorhersagen über Filterstandzeit, Druckanstieg und voraussichtliche Filtratqualität treffen zu können. Für den Zweck der Untersuchung von Zellulosen bzw. deren Mischungen müssen jedoch ganz andere Anforderungen gestellt werden. Diese sind:

- Der Zellulosekuchen wirkt als filtrierende Schicht,
- das Filtrat steht für den Zweck der Trübungsmessung zur Verfügung, um die Wirkung der Filtration nachvollziehen zu können,
- der Versuchsaufbau ist möglichst unkompliziert,
- die Durchführung ist möglichst einfach nachvollziehbar und praxisnah,
- die verwendete Apparatur ist möglichst weit verbreitet bzw. leicht zu beschaffen,
- die Untersuchung ist möglichst kostengünstig durchzuführen.

Die Filtrierbarkeit des Bieres selbst spielt dabei eine untergeordnete Rolle, da sie nicht Gegenstand der Untersuchung ist. Allerdings ist entweder eine standardisierte Suspension oder ein standardisierter Wert (Nullprobe) der jeweiligen Biersorte für den Vergleich mit anderen Testreihen erforderlich.

Der einfache und weitverbreitete Esser-Test ist ebenso ungeeignet, wie der Small-Scale-Wort-Filtrationstest (Spritzentest), da kein Filterhilfsmittel sondern eine Membran als filtrierende Schicht dient [35] [43] [84] [125]. Dies gilt auch für Modifikationen, wie zum Beispiel die von SIEBERT et al. [119] vorgeschlagenen Varianten des Esser-Tests. Auch die wesentlich älteren, für Massefiltration entwickelten Methoden wie der Durchlässigkeitstest nach VAN GASTEL und VAN VELDHUIZEN [24] [136] sehen keine Anschwemmung vor und kommen daher nicht in Frage.

Die ebenfalls sehr aufwendige Untersuchung des Adsorptionsvermögens von Filtermasse nach VAN ROEY [24] könnte mit Standardbier und vereinfachter Durchführung die Anforderungen erfüllen.

Der Zürcher-Filter besteht aus einem Schichtenfilter mit einer Filterfläche von 14 cm², einer Drillingskolbenpumpe, einem Kieselguranschwemmbehälter mit Magnetrührer und einem Kohlensäure-Versorgungssystem. Zwei der drei einzeln regulierbaren Kolben dienen der Förderung des Unfiltrats, der dritte Kolben der Dosageförderung. Ein weiterer Teil des Versuchsaufbaus ist ein Manometer am Filtereinlauf und ein Schreiber. Der Filter arbeitet bei 2 bar CO_2-Überdruck und wird vor der Testfiltration mit Wasser gefüllt und entlüftet [148]. Zwar ist der Test sehr praxisnah, verlangt aber einen hohen Versuchs- und Kostenaufwand.

Beim Walton-Apparat wird bei konstantem Durchfluß von 10 hL/(m²·h) die Zeit gemessen, bis sich ein Druckanstieg von 0,3 bar eingestellt hat. Allerdings ist dies für die Zwecke der Zelluloseuntersuchung nicht von Belang. Und trotz der guten Praxistauglichkeit entspricht der Walton-Apparat wegen des damit verbundenen hohen Kosten- und Arbeitsaufwandes nicht den Anforderungen [125].

Der Raible-Test erfüllt alle der oben genannten Voraussetzungen. In seinem Grundaufbau ist er relativ einfach. In die Probeflüssigkeit eingebracht bildet das Filterhilfsmittel selbst den Filterkuchen. Die Durchführung dauert nur ca. 5-10 min und ist aufgrund der Praxisnähe einfach nachzuvollziehen, allgemein bekannt und auch weit verbreitet. Am Ende steht das Bierfiltrat zu Trübungsmessungen und ggf. weiteren Analysen zur Verfügung. Die Kosten sind gering, da lediglich Behälter, Schläuche, Ventile, ein Kühlmittelkreislauf und ein CO_2-Anschluß nötig sind. Der Aufbau kann leicht von einer Schlosserei nachgebaut werden, wie sie selbst in mittelständischen Brauereien üblich sind [84] [100].

Wesentliche Hinweise zum Aufbau geeigneter Testapparaturen, zur Testdurchführung und insbesondere zu vermeidbaren Fehlern gibt ANLAUF [5] [6] [7].

2.7.2 Untersuchung des Adsorptionsvermögens von Filtermasse nach VAN ROEY

In den Vierzigerjahren beschrieb VAN ROEY [24] folgendes Verfahren. Zunächst wird eine Standardtrübe frisch hergestellt, indem man 100 mL 1 prozentige Gerbsäurelösung, 100 mL 1 prozentiges Pepton und 100 mL 1 prozentiges Dextrin kräftig verschüttelt und unter Schütteln auf 1 L auffüllt.

Für den Massekuchen werden 20 g trockene Masse in 1 L Wasser von 80 °C aufgeschlämmt und auf eine Nutsche mit einem Durchmesser von 9 cm gegossen. Das Wasser wird abgesaugt, ohne die Masse zu pressen. Dabei muß diese am Rand mit dem Finger etwas zusammengedrückt werden. Nach dem Ablauf des Wassers wird noch 5 min gesaugt.

Auf diesen Kuchen werden 300 mL der Standardtrübe gegossen und durchgesaugt. Dann wird die Saugflasche geleert und es werden weitere 200 mL der Standardtrübe durchgesaugt. Dieses Filtrat und die Standardtrübe werden auf Trübung im Nephelometer gemessen. Das Ergebnis wird in Prozent der Ausgangstrübung angegeben. Die Ergebnisse sind bis auf 5 % reproduzierbar. Die Reproduzierbarkeit ist bei kürzeren Fasern wegen der gleichmäßigeren Kuchen besser. Asbestfreie Massen liegen bei 20-50 %, mit 1 % Asbest mindestens bei 40 % und mit 3 % Asbest bei 90 %.

DE CLERCK empfahl diesen Test 1952 auch für Kieselgur [24].

Dieser Adsorptionstest ist sehr aufwendig, möglicherweise wäre er mit standardisiertem Bier (mit Nullprobe) und ohne Kuchenpressen für andere Filterhilfsmittel geeignet. Vor allem im Falle einer überwiegend adsorptiven Klärung könnten mit einer solchen Methode und moderner Trübungsmessung Hinweise auf die Klärungseigenschaften erzielt werden.

2.7.3 Beschreibung des Filtrierbarkeitstests nach RAIBLE

Beim einfachen Raible-Test ohne Voranschwemmung werden 500 mL auf 0 °C temperiertes Bier mit 1 g Kieselgur vermengt und mittels CO_2 bei 1 bar Überdruck über eine Stahlgewebestützschicht (Durchmesser 47 mm, Porenweite 15 µm) geleitet, wobei die Kieselgur an der Schicht hängen bleibt und den Filterkuchen bildet. Die Wahl der Kieselgur ist dabei frei. Somit kann in der Brauerei einfach die bei der Filtration eingesetzte Kieselgur für den Test verwendet werden.

Nachdem die Bier-Kieselgursuspension in den Filterbehälter gefüllt und dieser unter Druck gesetzt ist, öffnet man den Ausguß und mißt die Zeit, die 100 bzw. 200 mL Filtrat für den Durchlauf benötigen. Daraus läßt sich schließlich der Filterkuchenfaktor a berechnen [84].

Gl. (1)

$$a\left[\frac{s}{mL^2}\right] = \frac{\left(\frac{t_2}{V_2} - \frac{t_1}{V_1}\right)}{V_2 - V_1}$$

KREISZ [72] hat zu diesem Test bereits eine Weiterentwicklung beschrieben, die sich als Ausgangspunkt der weiteren Untersuchung eignet. Bei diesem Aufbau handelt es sich um einen Anschwemmfilter im Labormaßstab. Er besteht im Wesentlichen aus einem Anschwemmbehälter, einem Behälter für die Probeflüssigkeit und einem Filtrationszylinder. In diesem Zylinder befindet sich ein Stahldrahtgewebe mit 15 µm Porenweite und 13,85 cm² Filterfläche. Ein Kühlmittelkreislauf sorgt für eine konstante Temperatur von 0 °C. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 2.6 schematisch dargestellt.

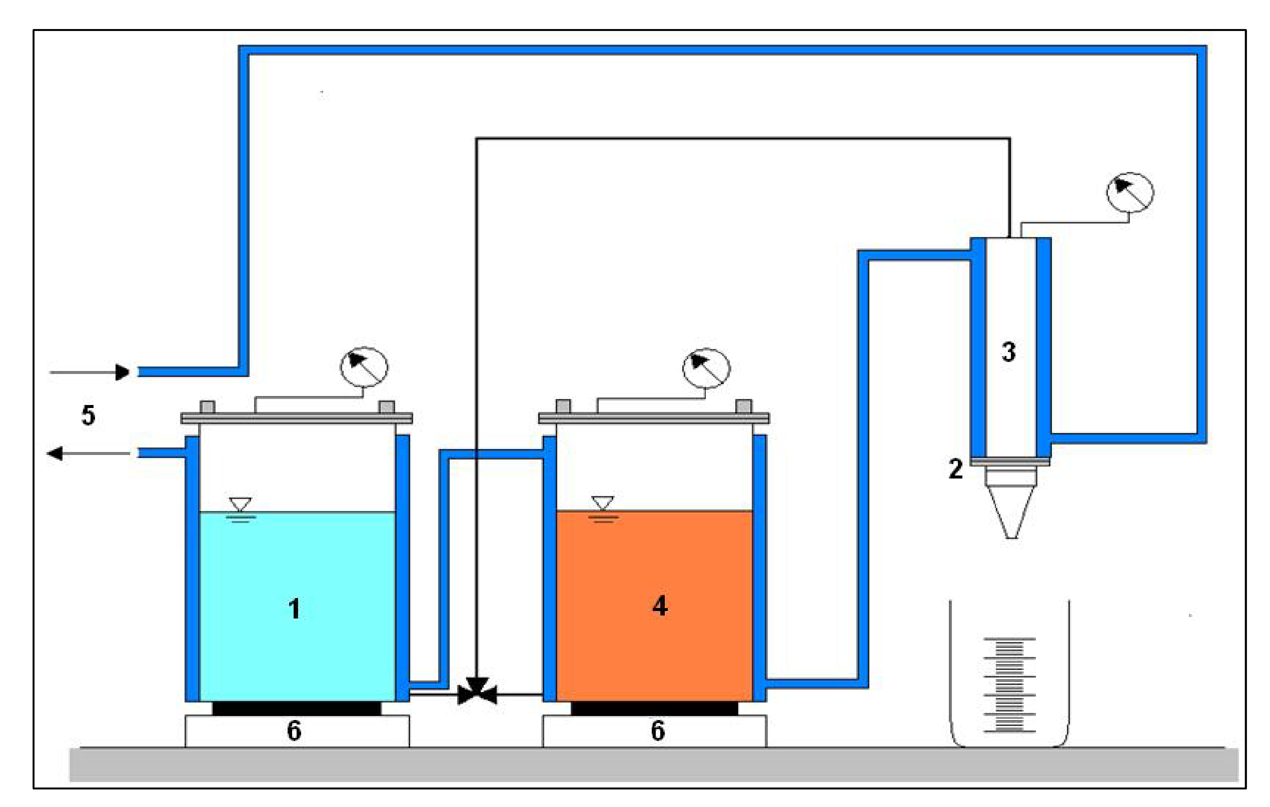


Abb. 2.6: Versuchsaufbauschema Raible-Test; Legende: Anschwemmbehälter (1), Drahtgewebe (2), Filtrationszylinder (3), Probebehälter (4), Kühlmittelkreislauf (5), Magnetrührer (6)

Für die Durchführung des Versuchs werden zunächst der Anschwemmbehälter mit 1.700 mL Wasser und 0,98 g Grobgur, der Probebehälter mit 500 mL Probebier und 0,4 g Feingur gefüllt. Das System wird mit CO_2 unter einen Überdruck von 1 bar gesetzt. Nach dem Öffnen eines Dreiwegehahnes wird die Voranschwemmung in den Filtrationszylinder gedrückt. Die Kieselgur bildet dabei die Grundschicht des Filterkuchens auf dem Drahtgewebe. Nach dem Entleeren des ersten Behälters wird auf den Probebehälter umgeschaltet. Nach den ersten 50 mL Vorlauf wird die Stoppuhr gestartet und die Zeit nach 100 mL und nach 180 mL erhaltenem Filtratvolumen gemessen. Aus den Zeiten bzw. der Zeitdifferenz kann man nun das spezifische Filtratvolumen F_{spez} berechnen.

Gl. (2) [72]

$$F_{spez}\left[\frac{hL}{m^2 \times h}\right] = 0{,}433 \times 80mL \times \sqrt{\frac{1}{t[s]}}$$

3 Material und Methoden

3.1 Bier

Alle beschriebenen Pilot-Versuche wurden mit Unfiltrat der Sorte Hell der Aktienbrauerei Kaufbeuren durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein typisches bayerisches Helles mit 11,7 °Plato, 5,0-5,1 Vol.-% Alkohol, 22 EBC-Bittereinheiten und einer Farbe von 6,5 EBC. Das Bier wird konventionell hergestellt, mit einer kalten Lagerung von mindestens drei Wochen.

Die Filterversuche in den Laboratorien wurden mit demselben Bier durchgeführt, in diesem Fall allerdings mit dem unbehandelt in Flaschen abgefüllten und unter dem Namen „Naturtrübes Kellerbier Anno 1308“ vertriebenen Produkt.

Als Vergleichsprobe Filtrat wurde dasselbe, jedoch kieselgur- und schichtenfiltrierte, in Flaschen abgefüllte, unter dem Namen „Aktien Hell“ vertriebene Produkt herangezogen.

Die begleitend durchgeführten Stichproben bezüglich der Filtrierbarkeit der Biere nach ESSER ergaben bei Unfiltrat wie bei Filtrat durchweg „sehr gut filtrierbar“.

3.2 Zellulosefasern

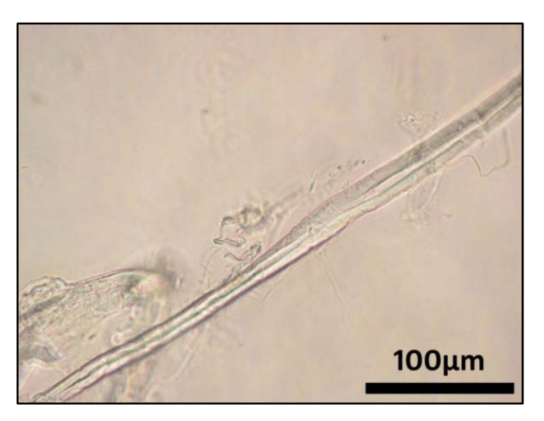
Für die Zellulosemischungen standen 6 verschiedene Zelluloseprodukte zur Verfügung. Die Fasern lagen dabei folgendermaßen vor (s. Tab. 3.1): Arbocel S 500 und Fibroklar Typ C in Form von Fibrillen; CelluFluxx F15, Vitacel L30 und Arbocel OBF 300 als kurze Fasern sowie die anderen Zellulosen in Form von langen Fasern. Optisch sind Kurz- und Langfasern Pulver, Fibrillen sehen aus wie ein dreidimensionales Geflecht. Vitacel L30 und Arbocel OBF 3000 sind von ihren Produkteigenschaften her vergleichbar und können gegeneinander ausgetauscht werden.

Alle Produkte sind hochreine Alpha-Zellulosen aus Buchenholz. Sie werden als frei von Hemizellulosen, Lignin und anderen Verunreinigungen angeboten.

Tab. 3.1: Herstellerangaben zu den Fasern

Faserprodukt	Fasertyp	näherungsweise durchschnittliche Faserlänge [µm]	näherungsweise durchschnittliche Faserdicke [µm]	Glührückstand [%]
CelluFluxx P50	lang	200	20	ca. 0,2
Vitacel L00	lang	100	20	k. A.
Fibroklar Typ C	fibrilliert	600	30	ca. 0,3
Arbocel S 500	fibrilliert	600	30	
CelluFluxx F15	kurz	20	20	k. A.
Arbocel OBF 3000	kurz	30	20	
Vitacel L30	kurz	30	20	

Die Abb. 3.1 bis Abb. 3.5 zeigen mikroskopische Aufnahmen der verwendeten Produkte.



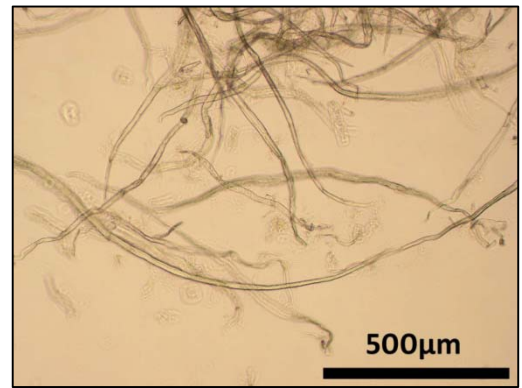
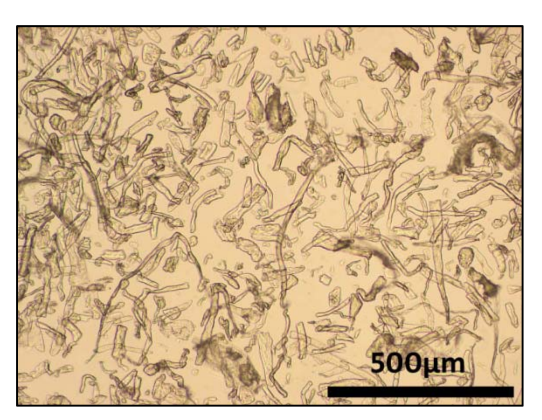


Abb. 3.1: Mikroskopische Aufnahmen von Arbocel S 500



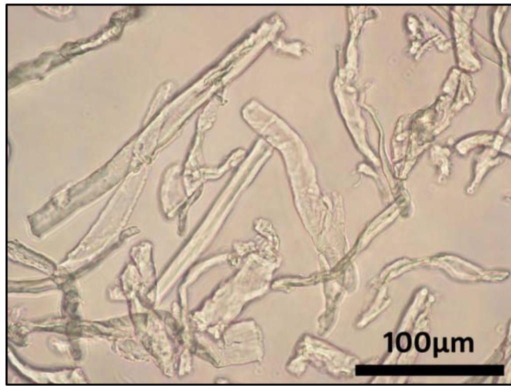
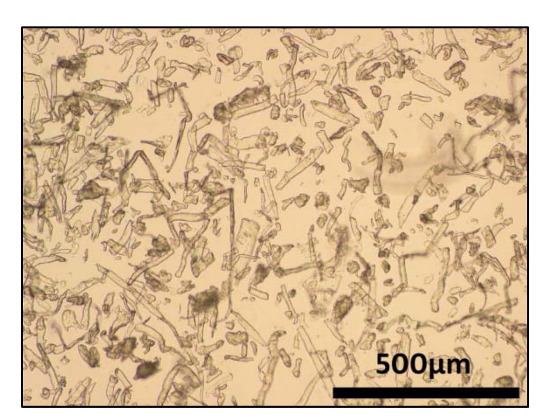


Abb. 3.2: Mikroskopische Aufnahmen von CelluFluxx P50



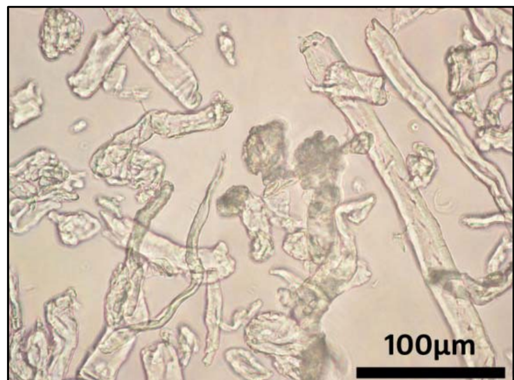
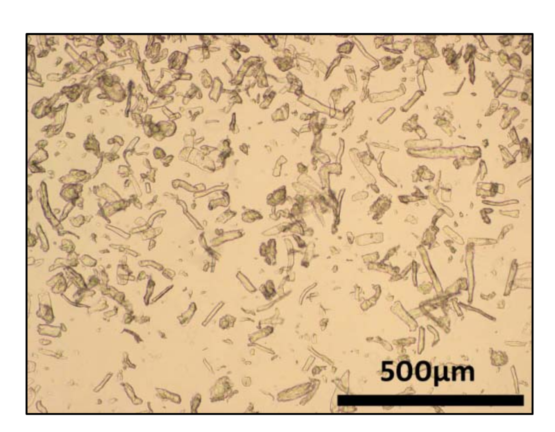


Abb. 3.3: Mikroskopische Aufnahmen von Vitacel L00



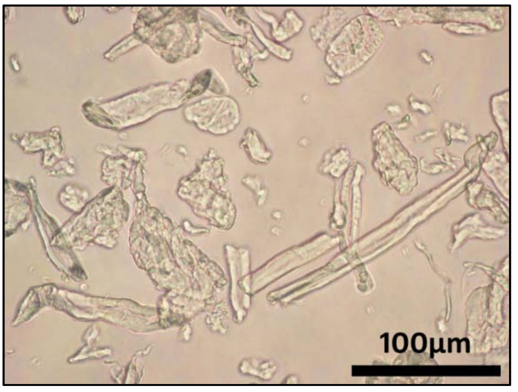
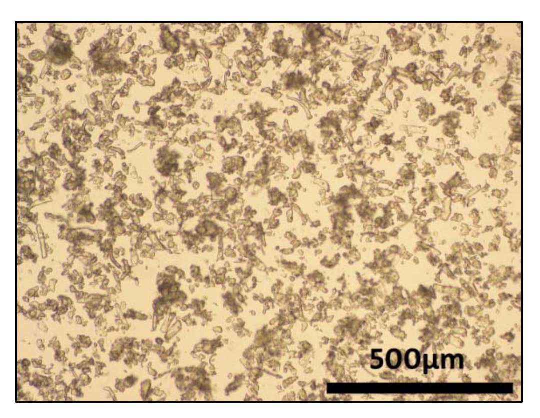


Abb. 3.4: Mikroskopische Aufnahmen von Vitacel L30 bzw. Arbocel OBF 3000



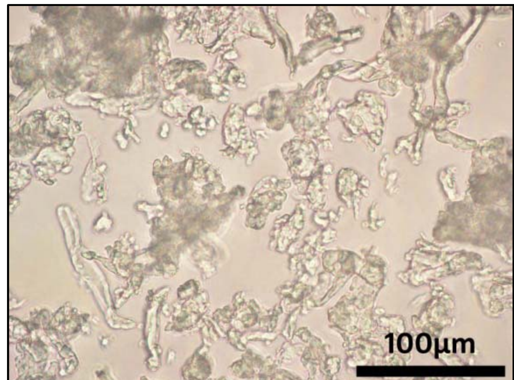


Abb. 3.5: Mikroskopische Aufnahmen von CelluFluxx F15

3.3 Andere Filterhilfsmittel

3.3.1 Kieselsol

Es wurden zwei verschiedene Kieselsole eingesetzt. Spindasol SB 3 wird als Spezialprodukt für den Kaltbereich zur Jungbierklärung und Hefesedimentation angeboten. Durch die Zugabe von in der Regel 30-40 g pro hL Jungbier beim Schlauchen ergibt sich eine lange Kontaktzeit, die zu einer besseren Vorklärung des Jungbieres und somit einer besseren Filtrierbarkeit führen soll.

Spindasol SB 1 ist ein chemisch inertes mineralisches Prozeßhilfsmittel zur Würzeklärung, das der Heißtrubabscheidung dient. Durch die Zugabe von in der Regel 20 g pro hL Heißwürze ca. 10 min vor Ende der Würzekochung soll es die Rastzeiten bei der hydrodynamischen Heißtrubabscheidung im Whirlpool verkürzen, die Trübungswerte sowohl der Heiß- als auch der Kaltwürze verbessern. Dadurch soll Spindasol SB 1 für eine bessere kolloidale Stabilität und letztendlich zu längeren Filtrationszyklen führen. Das Klärmittel hat eine innere Oberfläche von 340-360 m²/g. Dies ermöglicht die Adsorption von sedimentierbaren Eiweißfraktionen.

Die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Produkten liegen in der Partikelgrößenverteilung und in der Oberflächenbehandlung.

3.3.2 PVPP

Divergan F ist ein für die sogenannte verlorene, also einmalige Verwendung bestimmtes PVPP. Es wurde ergänzend als Zugabe zur laufenden Filterhilfsmitteldosage erprobt. Der Hersteller macht folgende Angaben zum Produkt: Dichte 1,2 g/cm³, Schüttdichte (20 °C) 200 g/L und Quellvolumen 6,0 L/kg.

3.3.3 RHA

MaxFlo wurde im Rahmen dieses Projektes noch nicht auf einem der Versuchspilotfilter erprobt. Es wurden zunächst grundlegende Untersuchungen gemacht, die eine weitere Erprobung dieses Filterhilfsmittels vorbereiten. Laut Hersteller wird das Produkt mit folgenden Spezifikationen vertrieben: Wassergehalt 1,0-2,0 %, Schüttdichte 256-320 g/L, minimale Partikelgröße 1 µm, durchschnittliche Partikelgröße 200 µm, maximale Partikelgröße 2,8 mm.

3.4 Pilotfilteranlagen

3.4.1 Horizontalfilter

Der Innopro KOMETRONIC® ist ein Universal-Anschwemmfilter, der je nach Zusammensetzung der Filterhilfsmittel für die Klarfiltration, Stabilisierung und für die Entkeimungsfiltration geeignet ist. Der Horizontal-Anschwemmfilter ist ein geschlossenes statisches System ohne mechanisch bewegliche Teile. Der Spaltboden der Filterelemente ist keilförmig aufgebaut, der Spaltabstand beträgt ca. 70 µm. Das System ermöglicht die Einzelansteuerung der Filterelemente durch separate Ventile. Es ist modular aufgebaut und kann auf bis zu 40 Filterelemente und damit bis zu einer Leistung von 600 hL/h erweitert werden. Eine integrierte SPS erlaubt vollautomatischen Betrieb.

Das System ermöglicht den Einsatz von regenerierbarer Zellulose. Abb. 3.6 zeigt eine mögliche Aufstellvariante mit 20 Filterelementen. Hier befindet sich neben dem Filter das Filterhilfsmittelstapelgefäß, unterhalb des Stapelgefäßes sind Produkt- und Anschwemmpumpe abgebildet. Zum System gehört daneben ein Schaltschrank mit Bedienfeld und ein Dosagegefäß mit zugehöriger Dosagepumpe sowie diverse Meßtechnik.

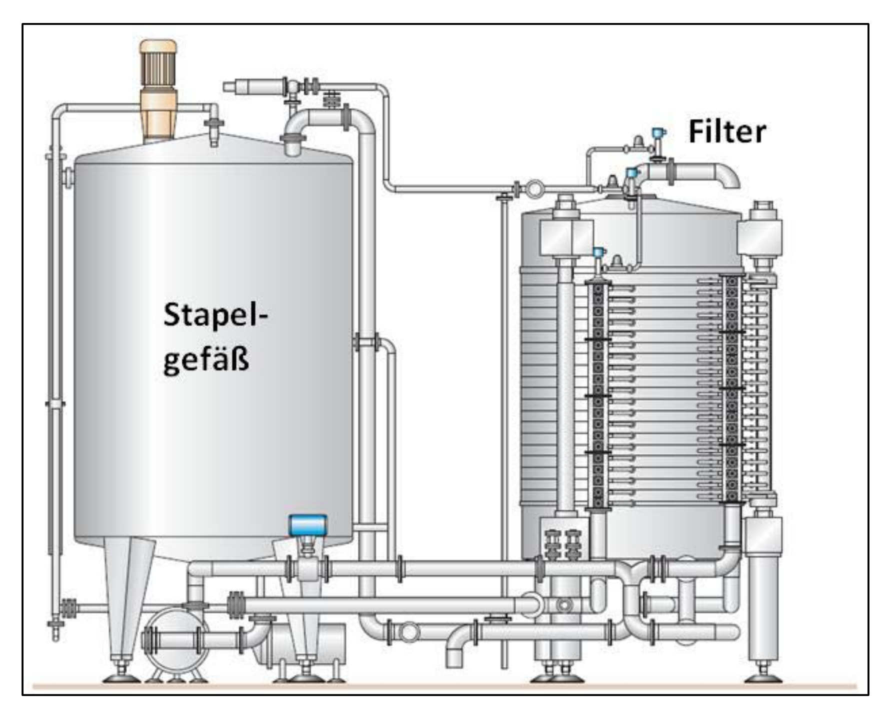


Abb. 3.6: Aufstellvariante des Pilothorizontalfilters [68]

In Abb. 3.7 sind Anschlüsse für fünf Filterelemente vorhanden und zwei Elemente sind eingebaut. Im Rahmen des Projekts waren zunächst ein, später die gezeigten zwei Filterelemente eingebaut. Das Unfiltrat gelangt über einen manuell zu bedienenden Verschneidbock mit drei Laternen zur Anlage und dann von unten in den Filter. Es fließt durch die Mittelsäule in die einzelnen Filterelemente, durchströmt den dort angeschwemmten Filterkuchen und den Spaltsiebboden von oben nach unten. Das Filtrat wird von einer Trennplatte aufgefangen und verläßt an den jeweils gegenüberliegenden Ventilen den Filter.



Abb. 3.7: Pilothorizontalfilter mit 2 Filterelementen

Bei den Versuchsfiltrationen konnten über das Bedienfeld (Touchpad) alle pneumatischen Ventile sowie die Einstellung von Produkt- und Anschwemmpumpe gesteuert werden. Sämtliche Betriebsparameter konnten hier abgelesen werden. Die Handventile mußten manuell betätigt werden. Im Anhang A befinden sich eine Abbildung des Bedienfelds sowie ein Plan des gesamten Aufbaus.

Die Abb. 3.8 bis Abb. 3.10 zeigen schematisch die Vorgänge im Filter, im Filterelement und am Spaltsiebboden. Tab. 3.2 enthält die wesentlichen technischen Daten des Versuchsfilters, Tab. 3.3 die der zugehörigen Meßgeräte.

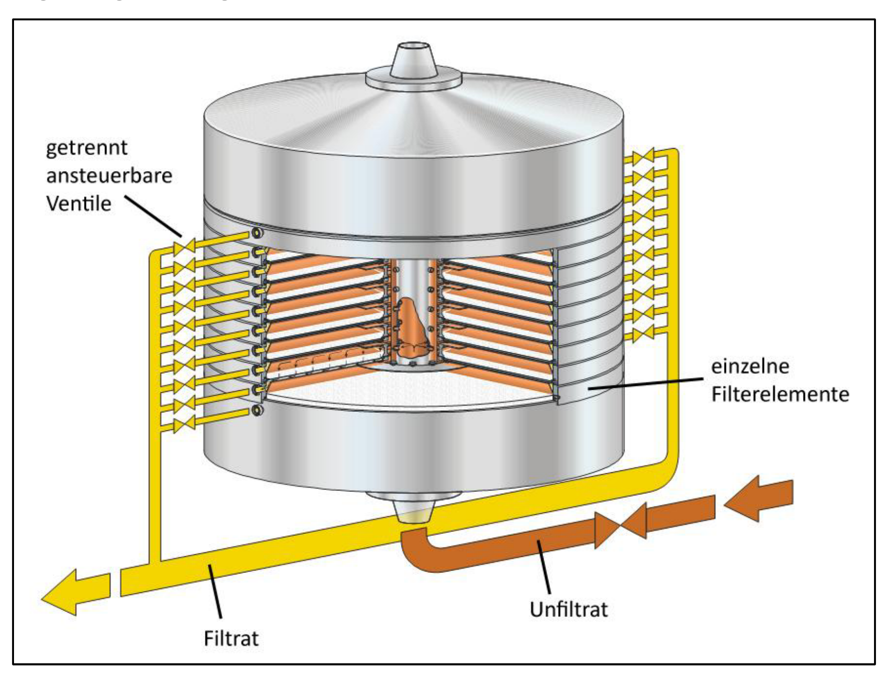


Abb. 3.8: Schematische Darstellung der Produktströme im Pilothorizontalfilter [68]

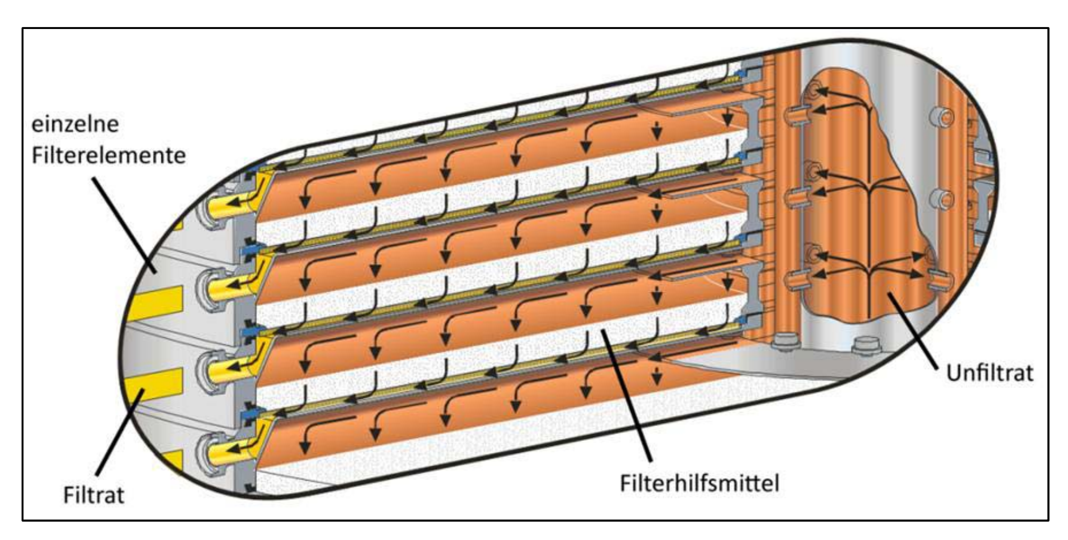


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der Strömung durch die Filterelemente [68]

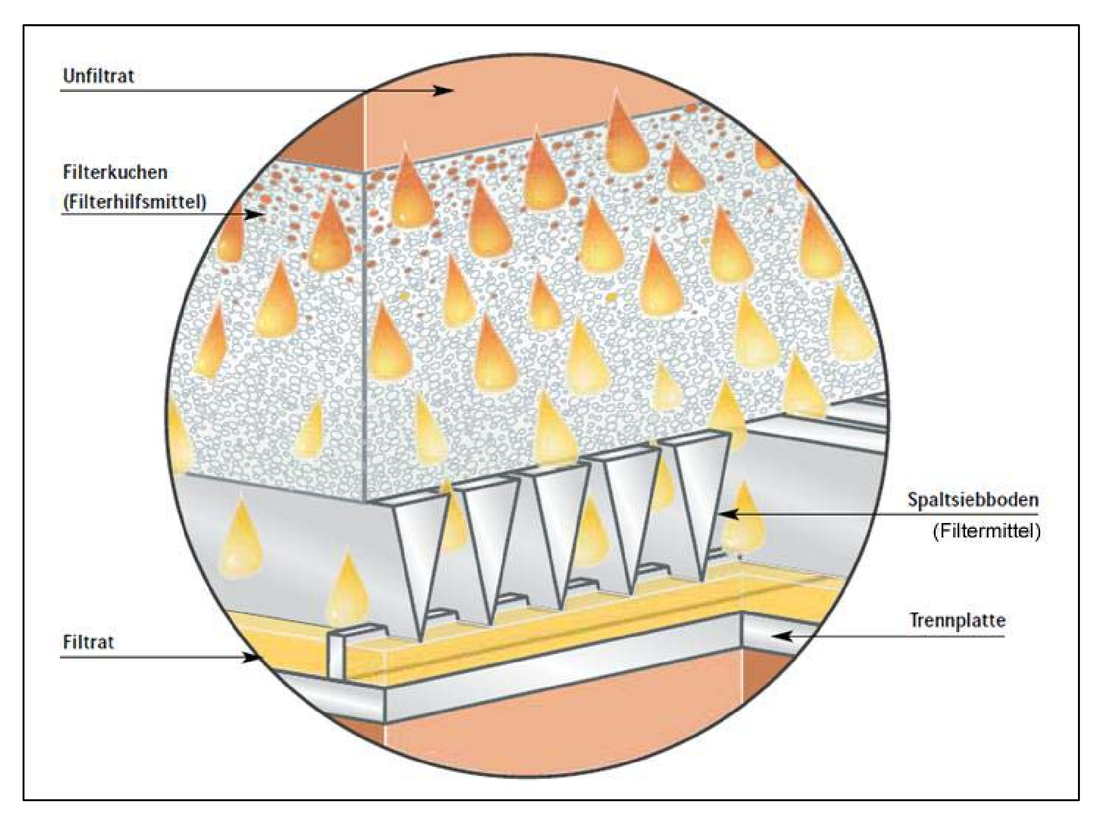


Abb. 3.10: Schematische Darstellung des Spaltsiebbodens mit Filterkuchen [68]

Tab. 3.2: Technische Daten des Pilothorizontalfilters

Bezeichnung	Innopro KOMETRONIC®
Hersteller	Fa. KHS AG (Bad Kreuznach)
Maschinen-Nr.	500215/000110
Durchmesser Filterelement	1.200 mm
Spaltbreite Spaltsiebboden	70 µm
Anzahl der Filterelemente	2
Filterfläche pro Element	1 m^2
Filterfläche gesamt	2 m^2
Volumen Stapelgefäß	1.200 L (drucklos)
Betriebsdruck Filter	8 bar
Nennweite der Produktleitungen	DN 50 reduziert auf DN 40 Schlauchzubehör DN 40
Leistung der Produktpumpe	10 m^3/h gegen 8 bar frequenzgeregelt 7,5 kW
Leistung der Anschwemmpumpe	2,5 m^3/h gegen 3 bar frequenzgeregelt 1,5 kW
Leistung der Kolbendosierpumpe (Dosagepumpe)	350 L/h gegen 8 bar manuelle Leistungsregulierung 0,55 kW
Leistung des Rührwerks (Stapelgefäß)	frequenzgesteuert max. 36 min^{-1} 1,5 kW

Tab. 3.3: Im Pilothorizontalfilter eingebaute Meßgeräte

Meßgerät	Bezeichnung	Hersteller
Stammwürzemeßgerät (jeweils an Ein- und Auslauf)	LiquiSonic Plato	Fa. SensoTech (Magdeburg-Barleben)
Trübungsmeßgerät (Einlauf)	ITM-4	Fa. Negele (Egg an der Günz)
Trübungsmeßgerät (Auslauf)	DualScat Sirel 2	Fa. Sigrist (Ennetbürgen, Schweiz)
Temperaturmeßsonden (jeweils an Ein- und Auslauf)	TFP 162/02/03	Fa. Negele (Egg an der Günz)
Druckmeßsonden (jeweils an Ein- und Auslauf)	k. A.	Fa. KHS (Bad Kreuznach)
Durchflußmeßgerät (jeweils an Kalt- und Heißwasser-zulauf, Filterauslauf)	Optiflux 6.300 C	Fa. Krohne (Duisburg)
Durchflußmeßgerät (jeweils nach Anschwemm- und Produktpumpe)	IFC 090	Fa. Krohne (Duisburg)
Füllstandskontrolle (Stapeltank)	Deltapilot S	Fa. Endress und Hauser (Weil am Rhein)

Ein beispielhaftes Protokoll mit den wichtigsten Arbeitsschritten einer Filtration zeigt Anhang B.

3.4.2 Kerzenfilter

Der Versuchs-Kerzenspaltfilter vom Typ Innopro Getra Eco ist durch die in Tab. 3.4 genannten Daten gekennzeichnet.

Tab. 3.4: Technische Daten des Kerzenpilotfilters

Hersteller	Fa. KHS AG (Bad Kreuznach)
Baujahr	1999
zulässiger Betriebsdruck [bar]	10
zulässige Betriebstemperatur [°C]	80
Behälterinhalt [L]	231,5
Anzahl Kerzen	16
Länge der Kerzen [mm]	800
Durchmesser der Kerzen [mm]	34
Fläche pro Kerze [m²]	0,0845
Fläche gesamt [m²]	1,367
Filterfläche gesamt, nominal [m²]	1,82

In den nachfolgenden Abb. 3.11 und Abb. 3.12 werden die wichtigsten Bauteile und Komponenten des Versuchsfilters benannt.

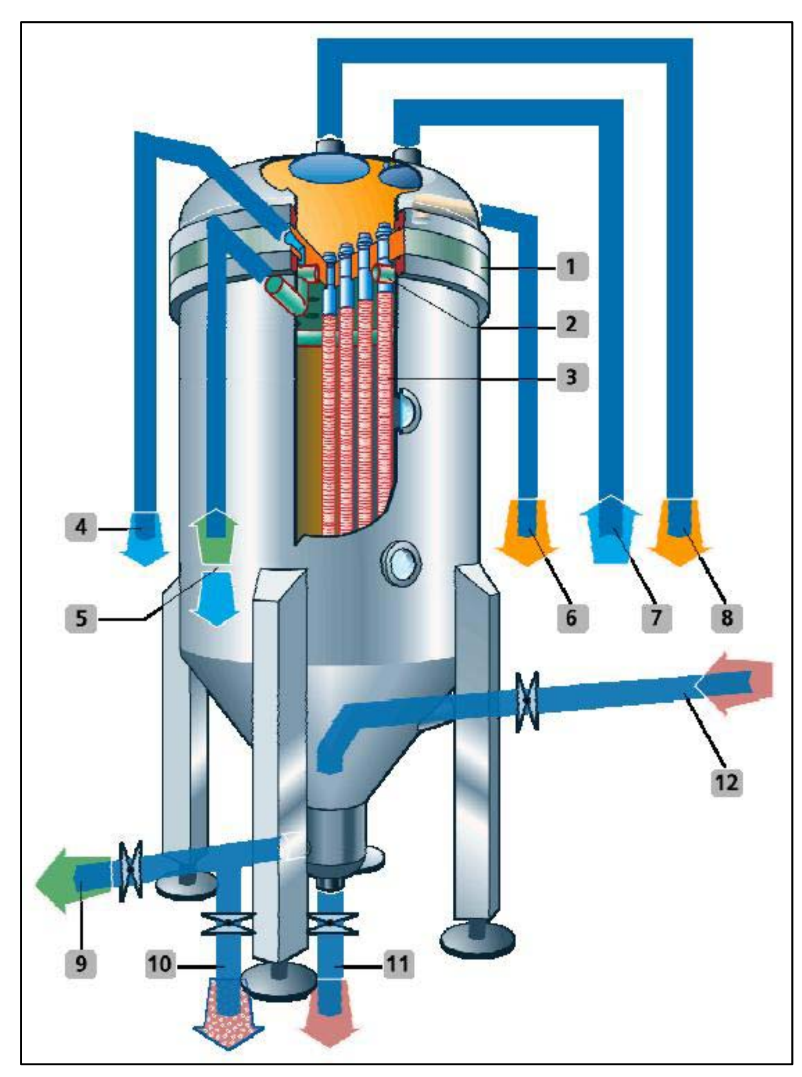


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau des Pilotkerzenfilters; Legende: Zwischenplatte (1), Ringleitung und Entlüftung (2), hängende Filterkerzen (3), Behälterentlüftung (4), Wasserzulauf für Ringleitung (5), Entlüftungsleitung (6), Luftzufuhr für Kerzenabreinigung (7), Filtratauslauf (8), Filterhilfsmittelaustrag (9), Spülwasserabfluß (10), Behälterabfluß (11), Unfiltratzulauf (12) [69]

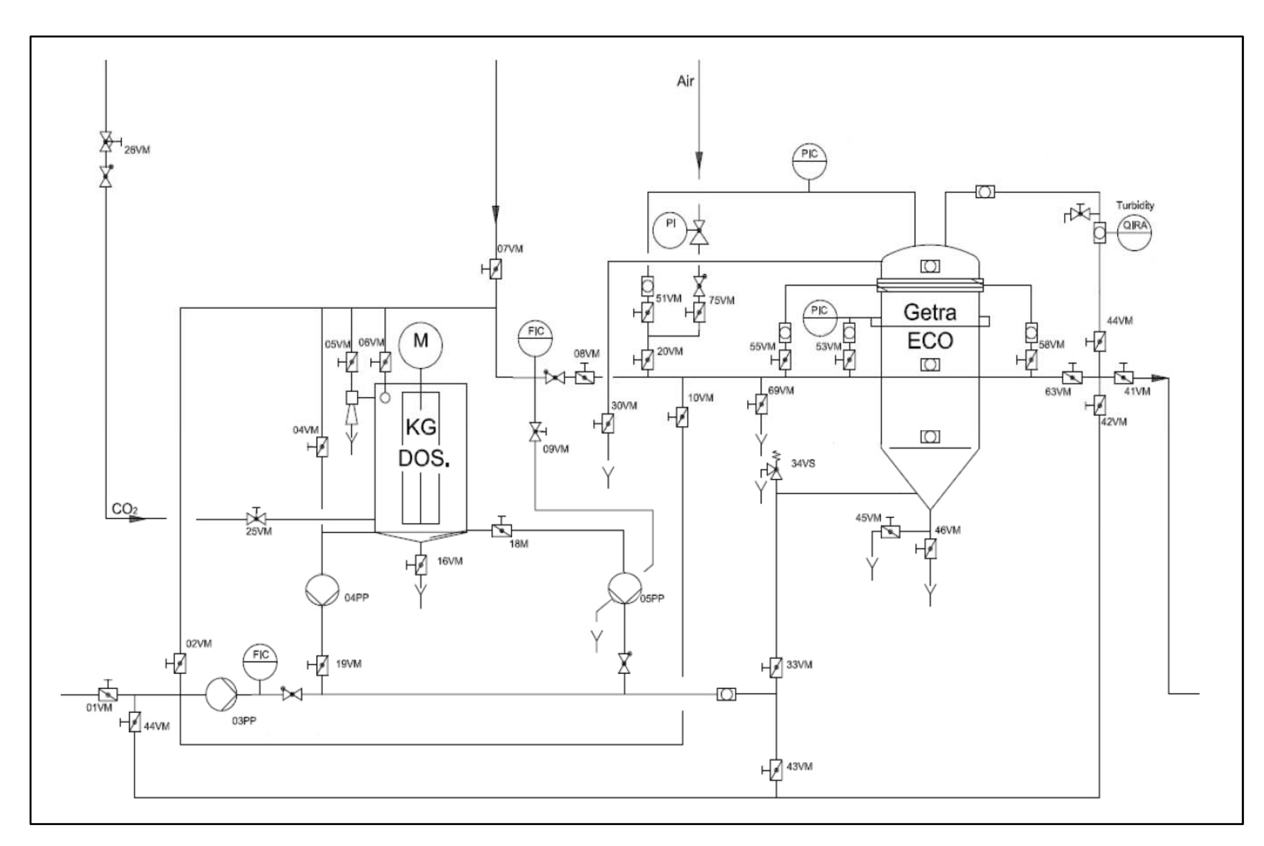


Abb. 3.12: Rohrleitungs- und Instrumenten-Fließbild der Pilotkerzenfilteranlage

Der Arbeitsablauf am Pilotkerzenfilter ist beispielhaft in Anhang D beschrieben.

3.4.3 Tiefenfilterkerze (Trapfilter)

Abb. 3.13 zeigt den zeitweise am Filterauslauf eingebauten Trapfilter. Er war zusammengesetzt aus dem Standardgehäuse Innopro CORVUS® für Filterkerzeneinsätze der Fa. KHS AG (Bad Kreuznach) und einer Filterkerze des Typs Profilestar der Fa. Pall Europe (Dreieich). Die wesentlichen technischen Eigenschaften der Filterkerze waren: Länge 254 mm, Einstufung der absoluten Entfernung 10 µm, Einbauart O-Ring mit Bajonettverschluß und geripptem Ende, Durchmesser 70 mm, Dichtungsring Variante Ethylen-Propylen.



Abb. 3.13: Tiefenfilterkerze

3.5 Analysen

3.5.1 Labor-Analysengeräte

Labor Trübungsmeßgerät, LabScat, Fa. Sigrist (Ennetbürgen, Schweiz)

Feuchtemesser, MA 150, Fa. Sartorius (Göttingen)

Feuchtemesser, MA 45, Fa. Sartorius (Göttingen)

Durchlicht-Mikroskop, CX41, Fa. Olympus (Hamburg)

- WH10X/22
- 10x/0.25
- 40x/0.65
- 100x/1.25 Oil

Digitale Kamera, C 5060, Fa. Olympus (Hamburg), Software, analySIS docu 5.0,
Fa. Olympus Soft Imaging Solutions (Hamburg)

Spektralphotometer, Cadas 200, LPG 392, Fa. HACH Lange (Düsseldorf)

Turbidimeter, 2100AN IS, Fa. HACH Lange (Düsseldorf)

Laserdiffraktometer, Rodos T4.1, Fa. Sympatec (Clausthal-Zellerfeld)

- Meßbereich untere Grenze 0,5 µm / 9,0 µm
- Meßbereich obere Grenze 1.750 µm

Laserbeugungssensor, HELOS (H0894), Fa. Sympatec (Clausthal-Zellerfeld)

EBC-Filter, Fa. KHS (Bad Kreuznach), Stützschichtdurchmesser 50 mm, Filterfläche 19,63 cm²,
Spaltweite 70 µm

Laborfilter, Fa. Schenk (Waldstetten), Stützschichtdurchmesser 48,6 mm Filterfläche 18,55 cm²
(s. Anhang E)

3.5.2 Trockensubstanz

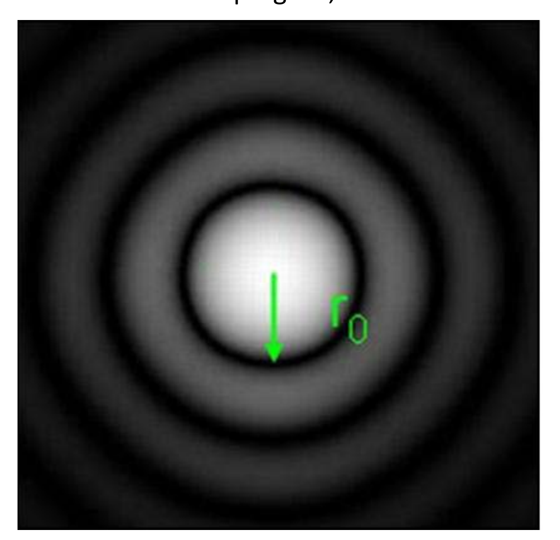
Die Bestimmung mit dem Feuchtemesser beruht auf dem Prinzip der Infrarot-Trocknung und stellt eine schnelle und praktische Alternative zur altbewährten Trockenschrankmethode dar. Die Trocknungstemperatur des Feuchtemessers mußte entsprechend eingestellt werden. Sie betrug bei frischer Zellulose 130 °C und bei aktivierter und regenerierter Zellulose in Lösung 180 °C. Es wurden 8-10 g auf ein Einmal-Wägeschälchen eingewogen. Durch Schließen des Deckels wurde die Messung automatisch gestartet und dauerte bis zur Massenkonstanz an. Nach Ende der Messung wurde der Anteil an Trockensubstanz in der Probe in %R abgelesen.

3.5.3 Mikroskopie

Bei dem verwendeten Mikroskop CX41 handelte es sich um ein aufrechtes Durchlichtmikroskop. Die feste Filterhilfsmittelprobe wurde zunächst in etwas destilliertem Wasser suspensiert, anschließend auf einen Objektträger gegeben und mit einem Deckglas abgedeckt. Es wurde die höchste Helligkeitsstufe (Stufe 6) sowie die Einstellung „Ph1“ der Aperturblende gewählt. Verwendet wurden die Objektive mit 10- und 40-facher Vergrößerung. Mit Hilfe der aufgebauten Kamera und des angeschlossenen Rechners wurden digitale Photos erstellt.

3.5.4 Partikelgrößenverteilung

Die Streuung des Lichts, das auf die Partikel auftrifft, erfolgt in Form von Beugung, Brechung und Reflexion. Die Beugung des Laserstrahls ist ein Resultat aus der Wechselwirkung des Lichts mit den Partikeln. Mathematisch läßt sich dies mit der Fraunhofer- oder der Mie-Theorie beschreiben. Es besteht ein Zusammenhang zwischen dem Winkel, mit dem das Licht bei der Beugung abgelenkt wird (Ablenkwinkel) und der Partikelgröße. Der Ablenkwinkel und die Intensität des Lichtes bei einem bestimmten Ablenkwinkel können mit Hilfe eines lichtempfindlichen Detektors gemessen werden. Das Resultat ist eine Intensitätsverteilung bzw. ein Beugungsmuster. Für sphärische Partikel zeigt das Beugungsmuster eine typische Ringstruktur. Der Abstand vom Zentrum zum ersten Intensitätsminimum ist, wie aus Abb. 3.14 ersichtlich, abhängig von der Partikelgröße. Für die automatisierte Messung der Partikelgrößenverteilung der Filterhilfsmittel im Sympatec-Gerät wurde die Probe in etwas destilliertem Wasser dispergiert, da dies auch der Zustand während der Filtration ist [131] [91].



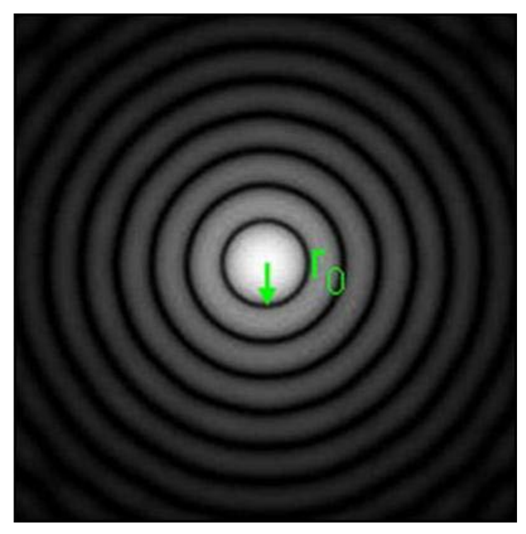


Abb. 3.14: Beugungsmuster eines kleinen (links) und großen (rechts) Partikels [131]

3.5.5 Permeabilität (Darcy-Wert)

„1 Darcy ist eine Einheit zur Messung der Durchströmbarkeit (Permeabilität) eines Würfels (mit einer Kantenlänge von 1 cm) eines porösen Körpers bei einem Druck von 1 bar und einer Viskosität von 1 mPa·s“ [47].

Die Einheit Darcy beschreibt die spezifische Durchläßigkeit poröser Materialien. Bewegt sich eine Flüssigkeit der Viskosität 1 Centipoise bei einer Druckdifferenz von 1 bar mit 1 cm/h durch poröses Material, besitzt dieses eine spezifische Durchlässigkeit von 1 Darcy [88]:

Gl. (3)

$$Permeabilität\ [Darcy] = \frac{k \times V \times H}{A \times p}$$

$k =$ der zu den Einheiten gehörende Umrechnungsfaktor 1,01325
$V =$ filtrierte Menge in cm^3
$H =$ Höhe des Filterkuchens in cm
$A =$ Durchflußfläche in cm^2
$p =$ der auf den Filterkuchen ausgeübte Druck in bar

Wasserwerte, die bei einer Druckdifferenz von 1 bar bestimmt werden, können mit der folgenden Beziehung in Milli-Darcy umgerechnet werden [88]:

Gl. (4)

$$Permeabilität[mDarcy] = WW \times d\ [mm] \times 0{,}02014$$

Die Permeabilität gibt einen Hinweis auf die Filtrationseigenschaften eines Einzelhilfsmittels oder einer Mischung. Die Analysen wurden gemäß [96] [39] durchgeführt. Anstelle eines Permeameters wurde ein EBC-Filter im Labormaßstab (s. Abb. 3.15) für diese Bestimmung verwendet. Abb. 3.16 zeigt schematisch den Aufbau. Jede Messung wurde dreifach durchgeführt. Bei Zellulosefasern muß besonders auf gleichmäßiges und gleichartiges Aufrühren geachtet werden, um trotz der leichten Thixotropie der Zellulosesuspensionen reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die Zellulosesuspensionen wurden unmittelbar nach dem Aufrühren in den Filter überführt, wo sie wegen ihres im Vergleich zu Kieselgur langsameren Absetzens 15 min sedimentierten, bevor die Messung begann.



Abb. 3.15: EBC-Filter zur Bestimmung der Permeabilität nach Darcy

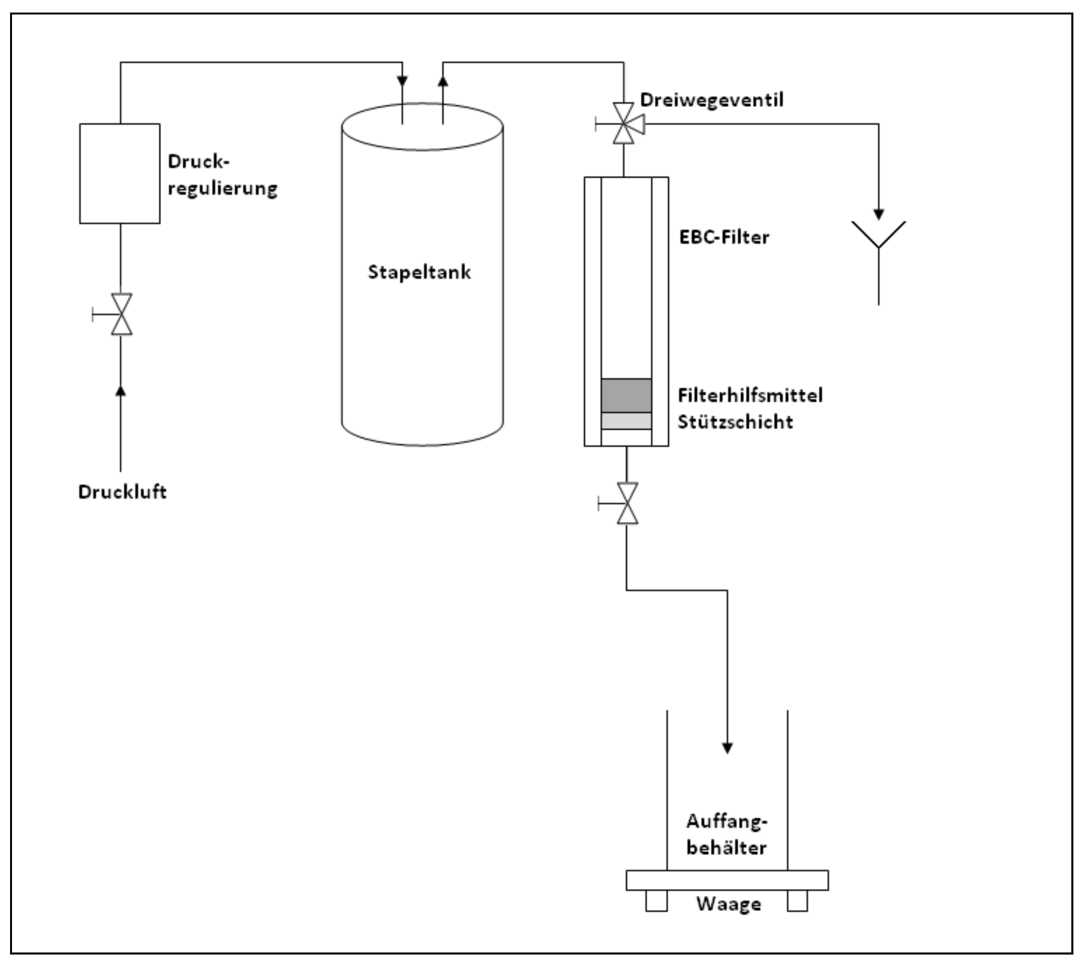


Abb. 3.16: Schematischer Aufbau der Darcy-Wert-Bestimmung

3.5.6 Wasserwert nach SCHENK

Der Wasserwert nach SCHENK gibt die Menge Wasser in Litern an, die pro Stunde auf einer Fläche von 1.600 cm² bei einer Anschwemmung von 12,5 kg/m² und einer Druckdifferenz von 0,2 bar das Filterhilfsmittel passiert. Die Bestimmung erfolgte nach MEBAK [94] auf dem Schenk-Laborfilter mit 18,55 cm² Filterfläche unter Verwendung eines Korrekturfaktors zur Berücksichtigung der abweichenden Filterfläche.

3.5.7 Biertrübung

Die Messung der Trübung erfolgte bei den Pilotfiltrationen in der Leitung am Auslauf des jeweiligen Versuchsfilters. Parallel dazu konnte eine Vergleichsmessung mit einem Labor-Trübungsmeßgerät erfolgen. Dazu wurde eine Probenflasche (0,5 L) bis zum Überlaufen schaumfrei befüllt, verschlossen und in das Labor-Meßgerät eingesetzt. Beide Geräte maßen die Trübung sowohl im 25°- als auch im 90°-Winkel.

Die Trübungsmessung am Filtereinlauf erfolgte in der Leitung mit einem ITM-4 der Fa. Negele (Egg an der Günz) im 90°-Meßwinkel. Dieser Wert diente nur der groben Orientierung und sollte Rückschlüsse auf eventuelle Hefestöße geben.

3.5.8 Bierfarbe

Alle Werte für Bierfarben wurden nach der EBC-Methode bestimmt. Dabei mißt man die Extinktion einer Probe in einer 10-mm-Küvette bei einer Wellenlänge von 430 nm gegen Wasser. Die Probe sollte dabei einen Wert unter E = 0,8 annehmen, ggf. muß verdünnt werden. Um Trübungseinflüsse auszuschließen, darf die Probe eine maximale Trübung von 1,0 EBC aufweisen. Ansonsten muß sie anhand eines 0,45 µm Membranfilters geklärt werden [84].

3.5.9 Viskositätsmessung

Zur Bestimmung der Viskosität des Bieres diente das Rotationsviskosimeter Rheomat R 180 (Fa. ProRheo GmbH, Althengstett). Bei diesem Gerät wird die Schergeschwindigkeit D in s^{-1} manuell eingestellt. Das Gerät mißt über eine Sonde die Temperatur der Probe in °C. Außerdem mißt es das Drehmoment M in mN·m, und die Schubspannung τ in Pa. Aus diesen Parametern berechnet das Viskosimeter die dynamische Viskosität η in Pa·s. Die Messung der Viskosität mit dem Rheomat R 180 basiert auf dem SEARLE-Prinzip, einem Rotationsrheometer mit fixiertem Meßbecher und rotierendem Meßkörper. Der Meßkörper rotiert mit der Drehzahl n in einer Substanz. Das für die konstante Rotation des Meßkörpers erforderliche Moment ist ein direktes Maß für die Viskosität der zu untersuchenden Substanz. Die Viskosität berechnet sich aus dem Verhältnis Schubspannung zu Schergeschwindigkeit [99].

3.5.10 Hefezellzahlbestimmung

Die Hefezellzahl in unfiltriertem Bier wurde anhand einer Thomazählkammer (Typ Profundeur, Fa. Optik Labor, Friedrichsdorf) gemäß MEBAK [95] ermittelt, bei Filtratproben wurde die Membranfiltermethode angewandt, bei der man die Probe über einen Membranfilter (ME 25/21, 0,45 µm, Fa. Whatman, Dassel) filtriert. Anschließend wurde der Membranfilter in einer Petrischale auf entsprechendem Nährboden (Würzeagar, Fa. Mieth & Co. GmbH, Mannheim) anaerob bei 27 °C kultiviert und nach Ablauf der fünftägigen Bebrütungszeit die Hefekolonien ausgezählt und bestimmt.

3.5.11 Filterkuchenwiderstand

Der Filterkuchenwiderstand wurde bei einem Teil der Versuche bestimmt, um die Filtrationseigenschaften der Filterhilfsmittelmischungen besser beurteilen zu können. Zu diesem Zweck mußte der spezifische Widerstand des Filterkuchens der Pilotfiltration anhand der Filterkuchenmasse bestimmt werden, weil die Höhe der Kuchen im Pilotfilter nicht gemessen werden konnte. Dies geschah gemäß Stieß [126], unter der Annahme konstanten Volumenstroms.

Gl. (5)

$$\alpha_m \left[\frac{m}{kg}\right] = \frac{\alpha \times \kappa}{\kappa_m} = \frac{V_F \times \alpha \times \kappa}{m_c}$$

Gl. (6)

$$\alpha \times \kappa \left[\frac{1}{m^2}\right] = b_1 \times \frac{1}{\eta} \times \left(\frac{A}{\frac{V_F}{t}}\right)^2$$

Die Gleichungen (5) and (6) zeigen, daß der spezifische Kuchenwiderstand α_m von dem Filtratgesamtvolumen V_F, der Masse des Filterkuchens m_c, der Steigung b_1 der Filtergeraden für konstanten Volumenstrom, der dynamischen Viskosität η, der Filterfläche A und der Zeit t abhängt.

Die Kuchenmasse wurde aus den Massen der Voranschwemmung, der gesamten Dosagemenge und der zurückgehaltenen Hefezellen errechnet. Dabei wurde eine Masse von 0,1 ng pro Hefezelle angenommen [147]. Wegen der wesentlich erleichterten Arbeit wurden gemäß der Empfehlung von GÖSELE [78] die Gleichungen für inkompressible Filterkuchen verwendet, die im vorliegenden Druckdifferenzbereich einsetzbar sind. Der Widerstand ist dadurch als Durchschnittswert über die Filterkuchenhöhe zu interpretieren.

3.5.12 Standardanalysen

Die weiteren, im Rahmen des Projekts verwendeten Standardanalysenmethoden sind im Anhang F aufgelistet.

3.6 Statistische Methoden

Die statistische Auswertung der Meßergebnisse erfolgte anhand der Standardabweichung und des Konfidenzintervalls. Die Standardabweichung ergibt sich aus der Varianz der einzelnen Meßwerte. Diese wird durch Summierung der quadrierten Abweichungen der einzelnen Meßwerte vom Mittelwert und anschließendem Teilen durch die Stichprobengröße n berechnet. Die Wurzel aus der Varianz ist die Standardabweichung [75].

Das Konfidenzintervall wird auch Vertrauensintervall genannt. Je kleiner das Konfidenzintervall, desto genauer sind die zu erwartenden Ergebnisse. Das Konfidenzintervall berechnet sich aus dem Mittelwert μ, der Standardabweichung σ und der Negativwahrscheinlichkeit [98]. Anhand des Konfidenzintervalls kann man vorhersagen, inwieweit die Meßergebnisse mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit $1-\alpha$ in einem vorgegebenen Grenzbereich liegen werden. α ist dabei die Negativwahrscheinlichkeit.

Gl. (7)

$$\mu \pm Konfidenzintervall = \mu \pm F \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Der Faktor F ist dabei abhängig von der Negativwahrscheinlichkeit, die für α = 5 % einen Wert von F = 1,96 annimmt.

3.7 Aktivierungs- und Regenerationsprozeß bei den Laborversuchen

Für den Aktivierungs- und den Regenerationsprozeß bei den Laborversuchen wurde ein einheitliches Standardverfahren gewählt. Dabei wurde mit ca. 1,5 prozentiger Natronlauge bei 80 °C ± 5 K über einen Zeitraum von 60 min die benutzte Zellulose gewaschen, danach die Suspension mit Phosphorsäure neutralisiert bzw. leicht übersäuert und anschließend mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität ausgespült. Unterstützt wurden diese Vorgänge durch einen Magnetrührer mit Heizung.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Filterhilfsmittelbeschreibung und -untersuchung

4.1.1 Zellulosemischungen

Die Zellulosemischung MIX 1u hatte sich bereits in der ersten Klärstufe zweistufiger Filtrationen bewährt [147]. Sie war ebenso wie die anderen untersuchten Mischungen im Rahmen eines vorangegangenen Projektes erarbeitet worden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese Mischungen mit dem Ziel erprobt, mit einer Filtrationsstufe ein glanzfeines Bier zu erhalten, das einem Polierfilter zugeführt werden kann. Bei den Pilotfiltrationen wurden zu diesem Zweck die Trübungswerte des mit der jeweiligen Mischung erzielten Filtrats untersucht. Einen Überblick über die Zusammensetzung der erprobten Mischungen und ihre mittlere Faserlänge gibt Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Zusammensetzung und mittlere Faserlänge der Zellulosemischungen

Mischung	Anteil CelluFluxx P50 [%]	Anteil Vitacel L00 [%]	Anteil Vitacel L30 bzw. Arbocel OBF 3000 [%]	Anteil Arbocel S 500 [%]	Anteil CelluFluxx F15 [%]	mittlere Faserlänge ca. [µm]
MIX 1u	25	55	-	5	15	150
MIX KF4	25	45	10	5	15	200
MIX KF5	15	50	15	5	15	210
MIX KF6	15	45	20	5	15	230

4.1.2 Trockensubstanz

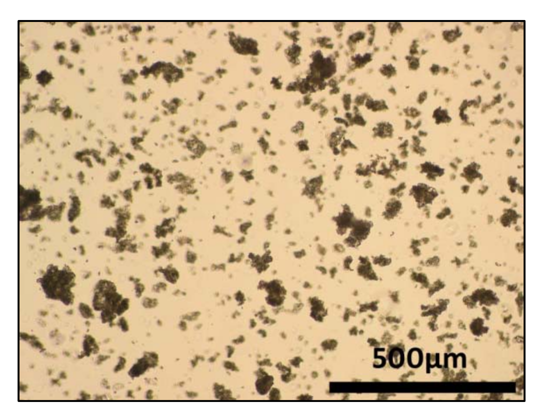
Für die Einwaage wasserfreier Filterhilfsmittelmischung wurde der Trockensubstanzgehalt der einzelnen Filterhilfsmittel ermittelt. Außerdem wurde die Trockensubstanz (TrS) der frisch aktivierten bzw. regenerierten und laugefrei gespülten Zellulosemischungen benötigt. Für die Berechnung der Menge der Voranschwemmung sowie die Einstellung der Dosagepumpe war die tatsächlich zur Verfügung stehende Trockensubstanz wichtig, da während der Aktivierung bzw. Regeneration Verluste an Trockensubstanz auftreten konnten. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengestellt.

Tab. 4.2: Trockensubstanzgehalt der eingesetzten Filterhilfsmittel

Produkt	TrS-Gehalt [%R]	Wassergehalt [%L]
Arbocel S 500	29,79	70,21
CelluFluxx P50	93,32	6,68
Vitacel L00	92,82	7,18
Vitacel L30 bzw. Arbocel OBF 3000	91,52	8,48
CelluFluxx F15	90,92	9,08
Divergan F	92,67	7,33
MaxFlo	92,84	7,16

4.1.3 Photographien der Filterhilfsmittel im Hellfeld

Das Erscheinungsbild unter dem Mikroskop ermöglicht einen bildlichen Vergleich der einzelnen Filterhilfsmittel untereinander. Es ist in Abb. 3.1 bis Abb. 3.5 (s.o.) und Abb. 4.1 bis Abb. 4.4 dokumentiert.



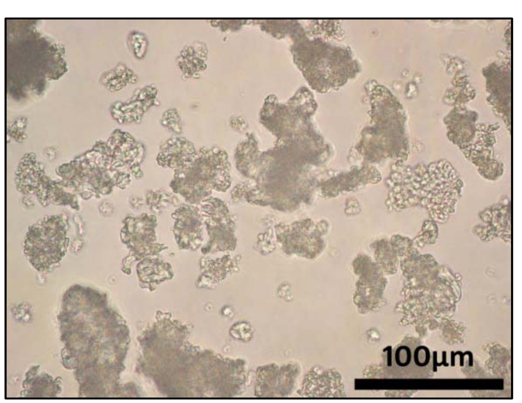
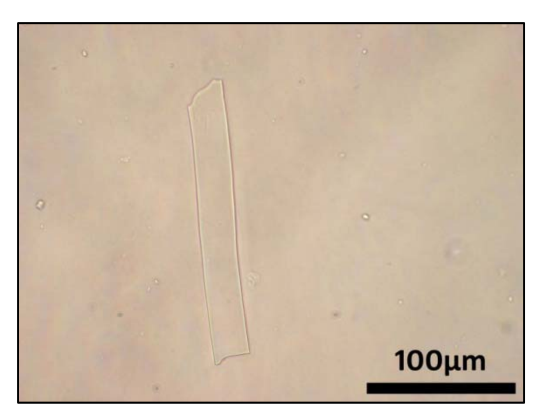


Abb. 4.1: Mikroskopische Aufnahmen von Divergan F



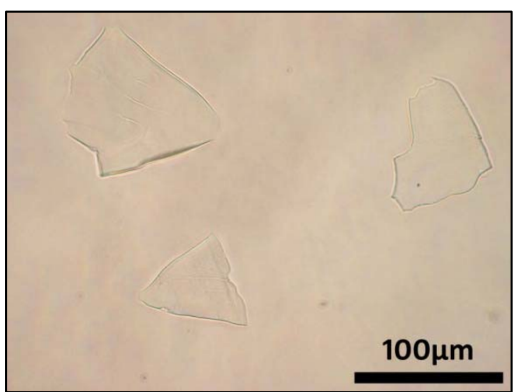


Abb. 4.2: Mikroskopische Aufnahmen von Spindasol SB3

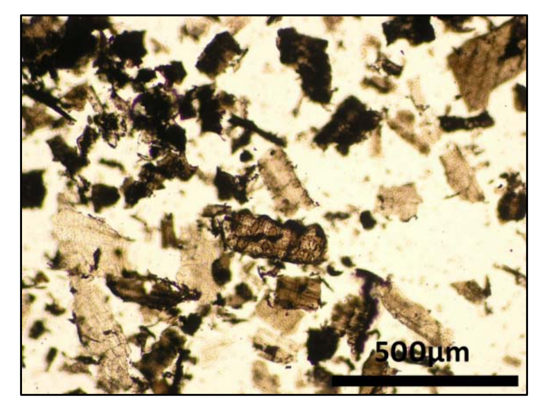
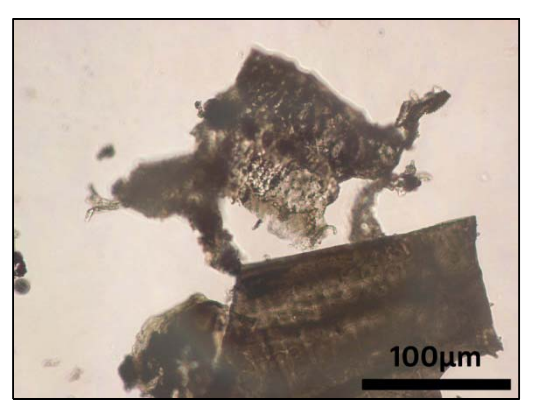


Abb. 4.3: Mikroskopische Aufnahme von MaxFlo



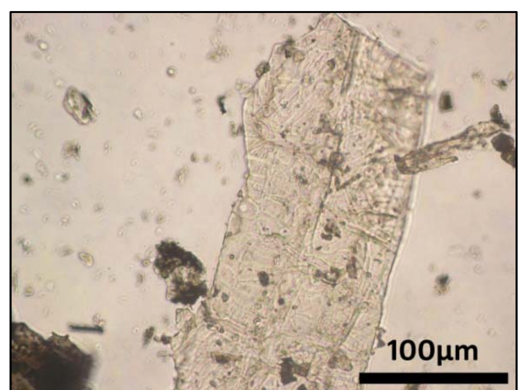


Abb. 4.4: Mikroskopische Aufnahmen von MaxFlo

4.1.4 Partikelgrößen und -oberflächen

Wird 2011 veröffentlicht.

4.1.5 Permeabilitäts- und Wasserwerte

Wird 2011 veröffentlicht.

4.1.6 Weitere Voruntersuchungen an RHA

Wird 2011 veröffentlicht.

4.2 Laborverfahren zur Vorhersage der Filterhilfsmitteleigenschaften

4.2.1 Bestimmung der Trubaufnahmekapazität der Filterhilfsmittel

Angepaßtes Verfahren zur Bestimmung der Trubaufnahmekapazität

Ausgangspunkt für dieses Verfahren war die Untersuchung nach VAN ROEY. Da es im vorliegenden Fall nicht um Massefiltration mit vorgefertigten Kuchen ging, sondern um Anschwemmfiltration, konnte das Kuchenbilden mit der Nutsche unterbleiben. Lediglich eine Anschwemmung im Filterstand mit Wasser wurde als erforderlich angesehen. Auch ein laborübergreifender Standard war nicht notwendig, somit konnte als „Trübe“ ein Kellerbier herangezogen werden.

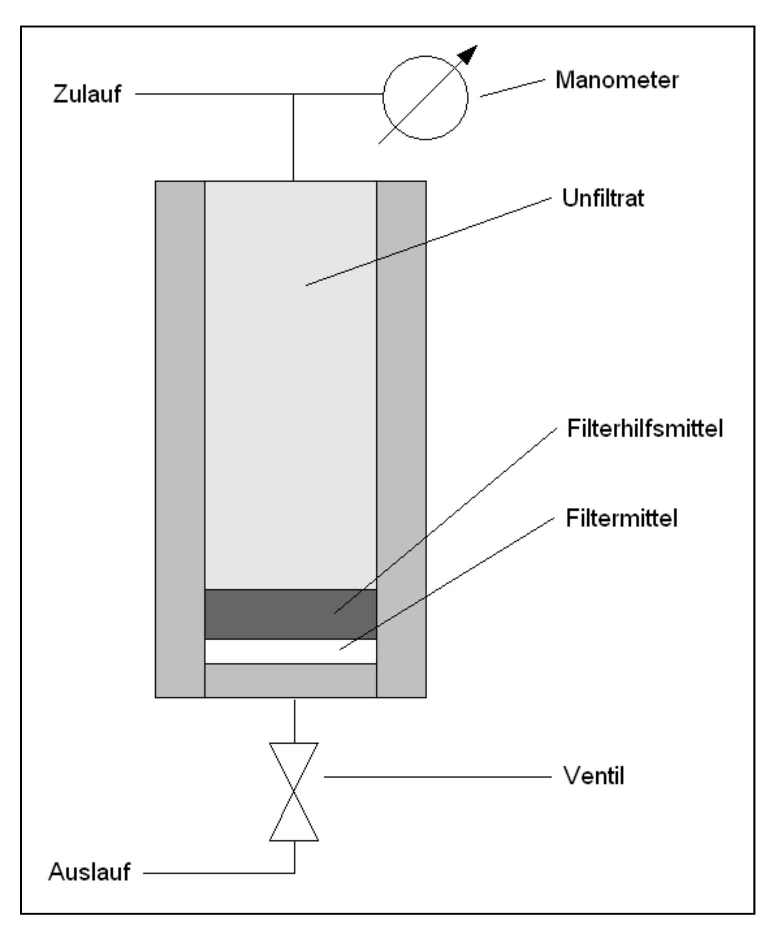


Abb. 4.5: Schematischer Aufbau der Filtertube

Abb. 4.5 zeigt schematisch den Aufbau des eingesetzten Filterteststandes (Filtertube der Fa. Mino). Die benötigte Filterhilfsmittelmenge zur Anschwemmung wurde über die Trockensubstanz und die Filterfläche berechnet. Bezogen auf die Filterfläche wurde ebensoviel Trockenmasse angeschwemmt wie beim Pilotfilter. Das Filterhilfsmittel wurde in den geöffneten Filter von oben eingefüllt, der Filter verschlossen, mit Wasser befüllt und entlüftet. Das Filterhilfsmittel sedimentierte für ca. 15 min im Filter. Im Unterschied zum Pilotfilter konnte der Laborfilter nicht im Kreislauf betrieben werden, um die Zellulose vollständig anzuschwemmen. Dies wurde nach dem Sedimentieren mit einer Wasserspülung simuliert. Bei dieser Versuchsreihe wurde aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit nach der Voranschwemmung kein Filterhilfsmittel zudosiert, da dieses in den Leitungen aussedimentiert wäre. In regelmäßigen Abständen wurden Proben gezogen und im Turbidimeter 2100AN IS untersucht. Zusätzlich protokollierte eine elektronische Waage mit digitalem Ausgang die aktuell ausgetretene Gesamtmasse. Anhand dieser Information wurde der Durchfluß auf den gewünschten spezifischen Volumenstrom eingestellt.

Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung der Trubaufnahmekapazität

Diese Untersuchung wurde zur Klassifizierung der Filterhilfsmittel erprobt. Da das Filterhilfsmittel mit Wasser angeschwemmt wurde, befand sich über der angeschwemmten Schicht eine relativ große Menge Wasser, die mit dem Versuchsbier (Unfiltrat, Sorte Hell, Trübung 35 EBC, ca. $4 \cdot 10^6$ Hefezellen/mL) zunächst verdrängt werden mußte. Dies führte zu einer beachtlichen Mischphase, was sich auch im Trübungsverlauf bemerkbar machte.

Die Apparatur erlaubte keinen Kreislaufbetrieb zur Verbesserung der Voranschwemmung vor Beginn der Messung. Dennoch war der Filterhilfsmittelverlust vernachlässigbar. Der Trübungswert am Auslauf blieb nach Beginn der Messung eine Zeit lang ungefähr konstant. Infolge der fehlenden laufenden Filterhilfsmitteldosage stieg er danach an, wenn die Trubaufnahmekapazität erschöpft war. Jedes untersuchte Filterhilfsmittel wurde zunächst aktiviert, gemessen, regeneriert und nochmals gemessen. Die erzielten Trübungswerte waren bei den Messungen mit regenerierten Proben niedriger als bei den aktivierten. Lediglich bei MIX KF5 und MIX KF6 zeigte sich kaum ein Unterschied zwischen den Ergebnissen vor und nach der Regeneration.

Gute Filtrationseigenschaften der Filterhilfsmittel wurden im Fall niedrigen Trübungswertes und langer Standzeit vor dem Trübungsanstieg erwartet. In dieser Hinsicht ließen MIX 1u, KF4 und KF5 positive Eigenschaften erwarten. Durch den frühen Trübungsanstieg schien MIX KF6 weniger geeignet. Diese Ergebnisse stimmen nicht mit denen der Pilotfiltrationen am Horizontalfilter überein, bei denen mit MIX KF5 die besten und MIX KF6 die zweitbesten Ergebnisse erzielt wurden (vgl. unten Tab. 4.3, aktivierte FHM). Die Untersuchung regenerierter Zellulosen mit der Filtertube konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Dies könnte an mechanischen Veränderungen der Fasern mit der Folge durchbrechender feiner Zellulosepartikel und an Sedimentationserscheinungen am Auslauf gelegen haben.

Konstruktionsbedingt befand sich im Vergleich zu einem Pilot- oder Praxisfilter eine sehr viel größere Menge Fest-Flüssig-Suspension über dem Filterkuchen. Daneben konnte keine laufende Dosage zugegeben werden. Die Raumsiebwirkung entfaltet sich offenbar ganz anders als am Pilotfilter. Im Ergebnis erscheint diese Untersuchung nicht gut geeignet zur Vorhersage der Filtrationseigenschaften von Fasermischungen.

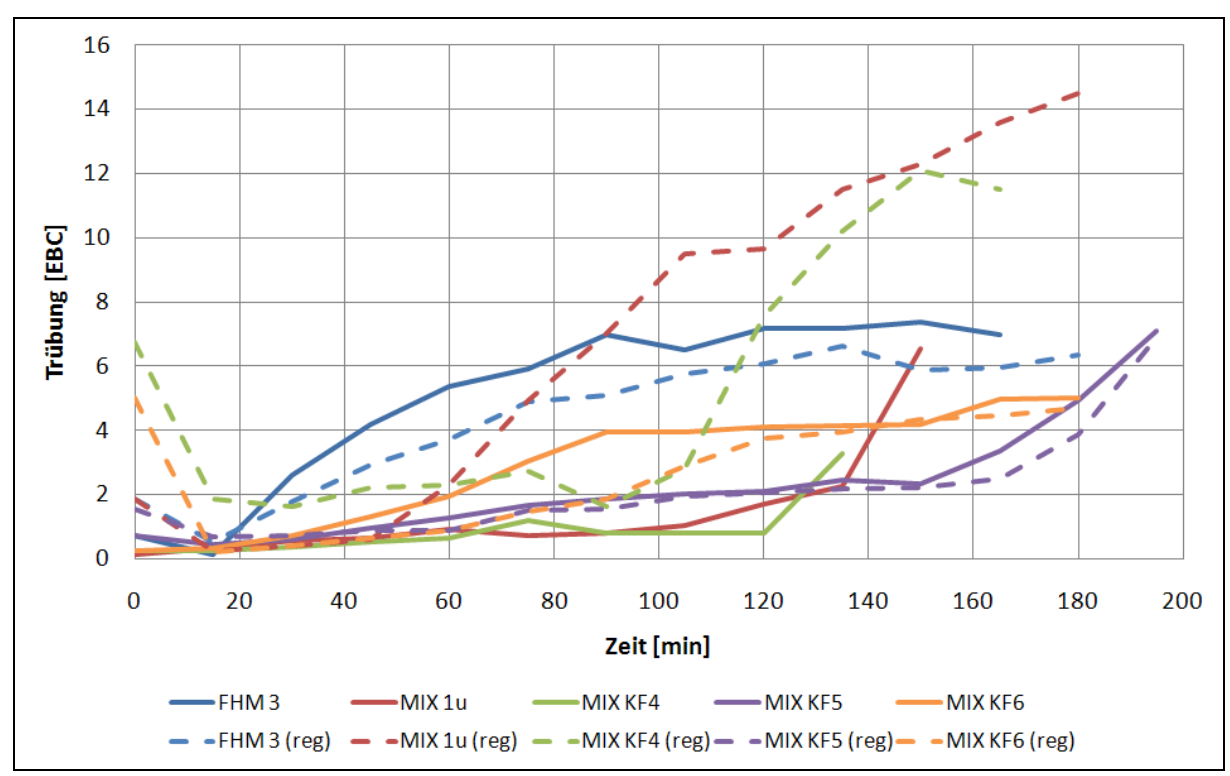


Abb. 4.6: Trübungsergebnisse am Auslauf des Adsorptionskapazitätstests

Wertet man dies Ergebnis trotz dieser Einschränkungen aus, zeigte sich bei größeren Anteilen langer Fasern eine Tendenz zu höherem Trübungswert und größerer Porosität. Größere Anteile kurzer Fasern führten dagegen zu frühzeitigem Verblocken. Ein nur aus Arbocel S 500 aufgebauter Filterkuchen war zu porös für eine brauchbare Partikelretention. Infolgedessen stieg die Trübung bereits nach kurzer Zeit an. Obwohl diese Zellulose eine Beschichtung besaß, die ihr Zeta-Potential beeinflußen sollte, konnten Hefezellen nicht ausreichend zurückgehalten werden (s. Abb. 4.6). Ein besseres Filtrationsergebnis bei der Praxisfiltration wäre demnach nicht durch Adhäsion bzw. Zeta-Potential zu erreichen, sondern über schärfere Raumsiebwirkung.

4.2.2 Entwicklung eines Laborverfahrens zur Vorhersage der Filtrationseigenschaften

Wird 2011 veröffentlicht.

4.2.3 Anwendung des Laborverfahrens zur Vorhersage der Filtrationseigenschaften

Wird 2011 veröffentlicht.

4.2.4 Vergleich des Labortests mit den Ergebnissen der Pilothorizontalfilteranlage

Wird 2011 veröffentlicht.

4.3 Erarbeitetes Filtrierverfahren für die Pilotfilteranlagen

4.3.1 Anlagentest

Beide Pilotfilteranlagen wurden zunächst durch eine Filtration mit Kieselgur als Filterhilfsmittel auf einwandfreie Funktion geprüft. Die erzielten Ergebnisse stimmten bezüglich Filtratqualität und Standzeit mit denen des Kieselgurkerzenfilters der Versuchsbrauerei überein. Die Filter arbeiteten also einwandfrei.

Wie oben dargestellt, weist das eigentliche Filtrationsverfahren keine gravierenden Unterschiede zur weitverbreiteten Kieselguranschwemmfiltration auf. Im Folgenden wird das erarbeitete Gesamtverfahren in seinen wesentlichen Einzelheiten beschrieben. Im Fall von Abweichungen ist hier die Verfahrensweise auf der Pilothorizontalfilteranlage beschrieben und die für den Pilotkerzenfilter abweichenden Details gehen aus Anhang D hervor.

4.3.2 Aktivierverfahren

Folgendes Verfahren wurde erarbeitet und erfolgreich angewandt. Die einzelnen Zellulosen wurden abgewogen und im Stapelgefäß in einer 1 prozentigen NaOH-Lösung (36 L Wasser plus 500 mL 50 prozentige NaOH-Lösung pro kg Zellulosemischung-TrS) 1 h bei Raumtemperatur aktiviert. Die Mischung wurde anschließend auf den Filter angeschwemmt, um sie dort mit Kaltwasser laugefrei zu spülen. Dies wurde mit einem pH-Stäbchen überprüft, wobei ein neutraler Wert von pH 7,0 erreicht werden sollte. War das Spülwasser neutral, konnte die Zellulose in das Stapelgefäß zurück ausgetragen werden. Anschließend wurde der Filter mit Luft leergedrückt. Nach einer Sedimentationsdauer von mindestens 2 h wurde das überstehende Wasser abgezogen.

4.3.3 Voranschwemmung und laufende Dosage

Nach dem Umpumpen der aktivierten Zellulose in ein kleineres Dosagegefäß erfolgte die Mengenberechnung für die Voranschwemmung. Der Berechnung lagen der Trockensubstanzgehalt im Stapelgefäß, der Füllstand im Stapelgefäß und die gewünschte Menge der Voranschwemmung zugrunde. Die restliche Menge abzüglich geringer Verluste beim Aktivieren stand nach der Voranschwemmung für die laufende Dosage zur Verfügung, bis auf einen kleinen Rest, der gegen Ende der Filtration nicht mehr vom Rührwerk erfaßt werden konnte und sich am Boden des Gefäßes absetzte. Die benötigte Einstellung der Dosagepumpe wurde aus dem Füllstand des Dosagegefäßes und der Leistung der Dosagepumpe berechnet.

Vor der Anschwemmung wurde der Filter entlüftet und ein Druckdifferenz-Test durchgeführt. Dieser Test ermöglichte es, die Druckdifferenzen aller eingebauter Filterelemente gemeinsam sowie einzelner Elemente zu ermitteln, um so eventuelle Verunreinigungen zu erkennen. Bei der Voranschwemmung wurde der Filter im Kreislauf gefahren. Die Zellulosemischung wurde über die Anschwemmpumpe in den Zulauf gedrückt. Während die Zellulose von den Spaltsiebböden der Filterelemente zurückgehalten wurde, konnte das überschüssige Wasser am Gully aufgefangen werden und so durch Auslitern des Volumens die Masse der Voranschwemmung bestimmt werden. Das Aufbringen der Voranschwemmung auf das Sieb wurde über den Volumenstrom gesteuert. Im Sinne einer gleichmäßigen Verteilung des Filterhilfsmittels, wurde mit zweifacher Filtrationsleistung angeschwemmt. Zur Ausbildung eines stabilen Filterkuchens und zur Vermeidung von Filterhilfsmittelverlusten wurde der Filter anschließend für 10 min im Kreislauf gefahren.

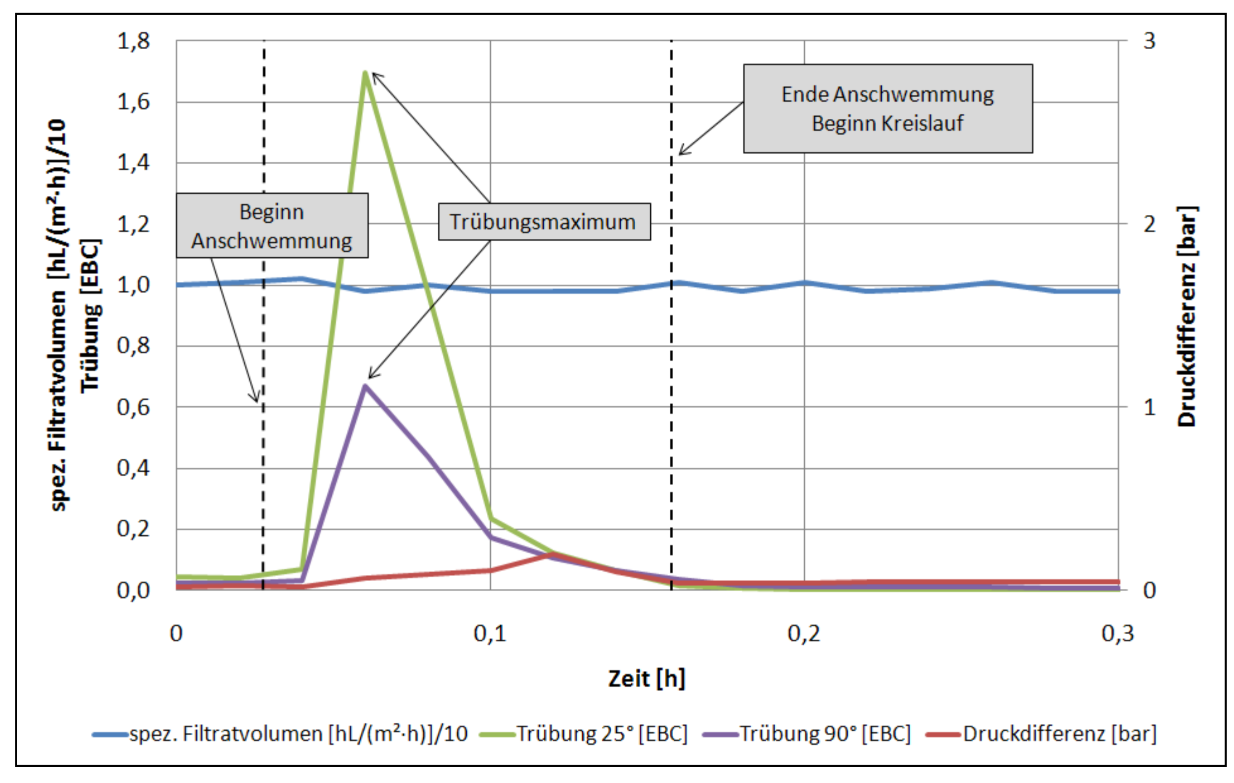


Abb. 4.7: Verlauf einer Voranschwemmung auf dem Pilothorizontalfilter (A = 1 m²)

Wie in Abb. 4.7 zu erkennen ist, wurde die Voranschwemmung mit einem spezifischen Volumenstrom von 10 hL/(m²·h) angeschwemmt. Einige Zellulosefasern wurden zu Beginn der Anschwemmung mit durch das Sieb gerissen, bis sich der Kuchen ausbildete. Diese Fasern konnten im Wasser, das aus dem Filter während der Anschwemmung verdrängt wurde, nachgewiesen werden. An den Trübungswerten ist zu erkennen, daß zu Beginn des Kreislaufbetriebs der Kuchen bereits so ausgebildet war, daß praktisch keine Fasern mehr durch die Siebe gerissen wurden. Der Filter wurde mit weiterhin 10 hL/(m²·h) rezirkuliert, um den Filterkuchen vollständig auszubilden, dies ist in Abb. 4.8 dargestellt. In diesem Diagramm ist auch die Umstellung vom Kreislaufbetrieb auf entgastes Wasser am kurzzeitigen Trübungsanstieg (25°) zu erkennen.

Die Trübungs- und Druckverhältnisse während einer durchschnittlichen Voranschwemmung sind in Abb. 4.7 dargestellt, die des anschließenden Kreislaufbetriebes in Abb. 4.8.

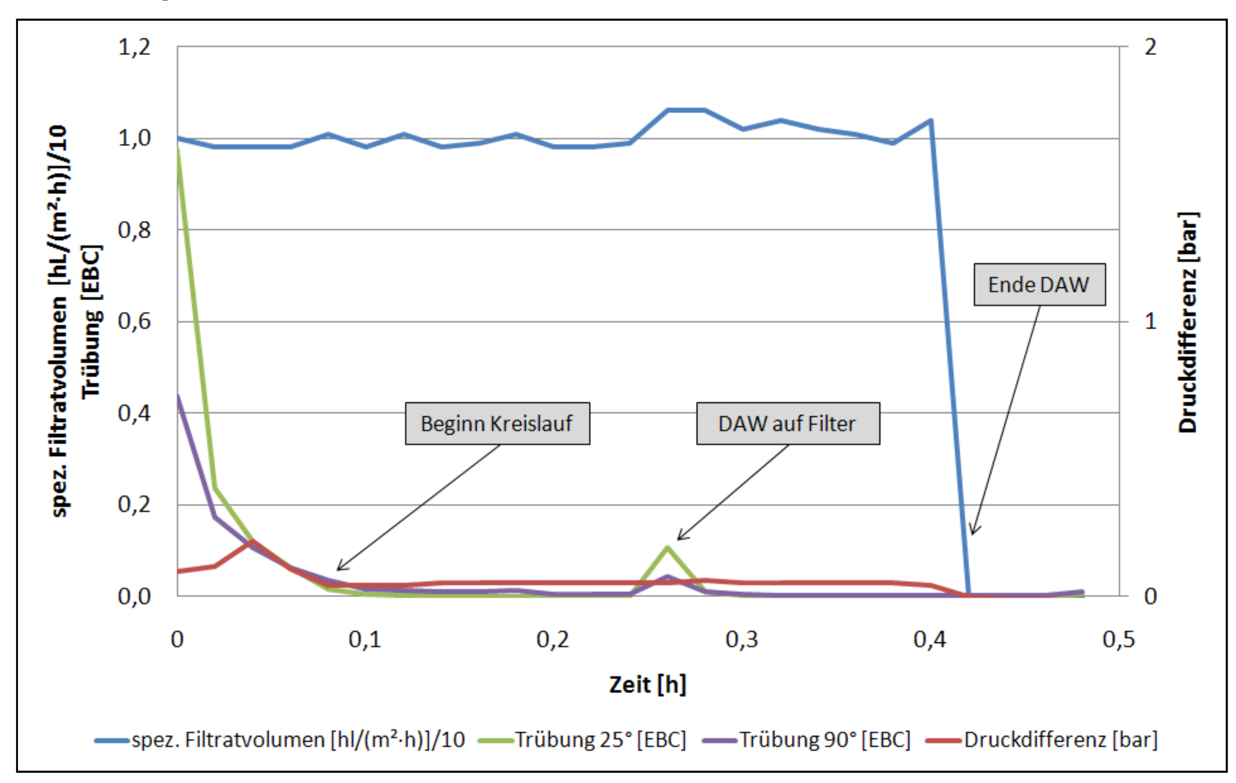


Abb. 4.8: Trübungs- und Druckverhältnisse beim Kreislaufbetrieb nach der Voranschwemmung (A = 1 m²)

4.3.4 Filtration

Bevor die Filtration gestartet werden konnte, mußte das im Filter enthaltene Kaltwasser mit entgastem Wasser (DAW) verdrängt werden. Anschließend konnte das erste, stark hefehaltige Bier am Verschneidbock abgelassen werden, bevor das Bier Richtung Filter gebracht wurde. Dort wurde es so lange auf Gully gelassen, bis die Stammwürze > 8 °Plato war.

War Bier am Filter, wurden die Produkt- und die Dosagepumpe eingeschaltet. Das Filtrat ging nun zunächst direkt am Auslauf des Versuchsfilters auf Gully, bis auch hier eine Stammwürze > 8 °Plato erreicht wurde. Dann wurde am Filterauslauf von Gully auf Filtrattank umgestellt. Das Umstellen wurde jeweils so durchgeführt, daß es am Filter möglichst wenig Druck- und Durchflußschwankungen gab. Während der Filtration mußten insbesondere der Auslaufdruck und der Durchfluß beobachtet werden. Beides konnte durch teilweises Öffnen/Schließen des Handventils am Filterauslauf beeinflußt werden. Der Auslaufdruck sollte zwischen 1,5 und 2,0 bar liegen, das F_{spez} im Mittel bei 10 hL/(m²·h).

Es konnten folgende Abbruchkriterien für die Filtration auftreten:

- die Dosagemenge im Dosagegefäß war erschöpft,
- die Druckdifferenz war zu hoch (über ca. 1,2 bar),
- der Unfiltrattank war leer,
- der Filtrattank war voll.

Die ersten beiden Kriterien waren dabei naturgemäß die wichtigsten. Wurde eine Druckdifferenz von ca. 1,2 bar erreicht, konnte zunächst das F_{spez} von 5 auf z.B. 4 hL/($m^2 \cdot h$) reduziert werden. Die Leistung der Dosagepumpe mußte dann entsprechend reduziert werden. Die Druckdifferenz nahm daraufhin langsam wieder etwas ab, sodaß noch weiter filtriert werden konnte. Lag endlich eines der vier genannten Abbruchkriterien vor, wurde von Bier auf DAW umgestellt. Die Filtration lief unverändert weiter. Sobald die Stammwürze am Einlauf < 8 °Plato war, wurde die laufende Dosage abgeschaltet. Die Filtration wurde beendet, wenn auch am Auslauf die Stammwürze einen Wert < 8 °Plato annahm.

Nach Beendigung des Versuchs konnten die Filtrationsdaten per USB-Datenträger heruntergeladen, bearbeitet und in ein Diagramm eingetragen werden. Diese Diagramme stellen die Filtrationsverläufe mit ihren wichtigsten Größen, dem Durchfluß pro m^2, der Druckdifferenz zwischen Ein- und Auslauf sowie der Filtrattrübung 25° und 90°, dar.

Bei den Versuchen am Horizontalfilter wurden Widerstandsbetrachtungen bezüglich des Filterkuchens durchgeführt, um die Mischungen auf ihre Filtrationseigenschaften hin zu untersuchen. Zudem wurde überprüft, ob die jeweilige Mischung als Filterhilfsmittel im Pilothorizontalfilter für eine einstufige Klärfiltration zum Einsatz gelangen konnte. Daher wurden zunächst nur Erstfiltrationen betrachtet. Zweitfiltrationen mit anderen Mischungen kommen in Betracht, waren aber im Rahmen dieses Projekts nicht möglich. Der zeitliche Aufwand pro Filtration war hoch, sodaß nur ausgewählte Filtrationsvarianten betrachtet werden konnten. Wichtigstes Ziel der Versuche war, eine Technologie zu ermitteln, die ein Filtrat mit spezifikationskonformen Trübungswerten ermöglicht und das den allgemein gängigen Anforderungen an ein glanzfeines Bier entspricht. Eine zweite Filtrationsstufe belastet das Bier durch zusätzliche Scherkräfte und den weiteren Eintrag von Sauerstoff, verbraucht weitere Zeit, Medien und Energie. Sie war technologisch und wirtschaftlich unerwünscht. Aus diesem Grund wurden im Folgenden ausschließlich einstufige Filtrationen betrachtet, auch wenn die Trübungswerte dieser Pilotfiltrationen keine Praxistauglichkeit erreichten.

4.3.5 Regenerierverfahren

Nach der Filtration wurde das Filterhilfsmittel so lange gespült, bis die Stammwürze am Auslauf < 1 °Plato betrug. Anschließend wurde die Zellulosemischung ausgetragen. Die Regeneration erfolgte in einer ca. 1 prozentigen NaOH-Lösung (Zugabe von 15 L 50 prozentiger Natronlauge pro 10 kg Filterhilfsmittel-TrS) bei einstündigem Rühren. Nach einer anschließenden Sedimentationsphase von mindestens 2 h wurde die überschüssige Lauge abgezogen und die restliche Mischung durch Zugabe 75 prozentiger Phosphorsäure neutralisiert. Die Neutralisation wurde mittels pH- Stäbchen überprüft. Abschließend wurde die Mischung erneut auf den Filter angeschwemmt und die aus der Regeneration resultierenden Salze und die abfiltrierten Hefen und Trübungspartikel ausgespült. Nach dem Austragen stand die Zellulose für die nächste Filtration bereit.

Sensorische und ernährungsphysiologische Auswirkungen des Regenerationsprozesses waren nicht erkennbar. Sensorisch unterschieden sich auch Biere nach zwanzig Filtrier- und Regenerierzyklen nicht von den mit frisch aktiviertem Filterhilfsmittel filtrierten Bieren. Ernährungsphysiologische Unterschiede nach der Regeneration waren infolge der Gleichartigkeit von Aktivierung und Regeneration nicht zu erwarten.

Die Richtlinien sämtlicher untersuchter Ökoverbände schließen die Verwendung technischer Enzyme aus. Daneben ergab eine Abschätzung aufgrund eines Preisspiegels keine wettbewerbsfähige Kostenprognose. Aus diesen Gründen wurde auf die Untersuchung enzymatischer Regenerationsverfahren verzichtet.

4.3.6 Reinigung

Die Reinigung des Versuchsfilters erfolgte vor Beginn jedes Versuchs durch eine CIP-Anlage. Dabei passierten die folgenden Medien den Filter: Kaltwasser (Spülvorgang), Heißlauge (30 min), Heißwasser, Kaltwasser (Spülvorgang), Säure (Neutralisation eventueller Laugereste, 20 min), Kaltwasser (Spülvorgang). Das Weiterschalten zwischen den einzelnen Schritten erfolgte manuell am Schaltpult der CIP-Anlage. Abb. Abb. 4.9 zeigt den Temperaturverlauf während einer Reinigung.

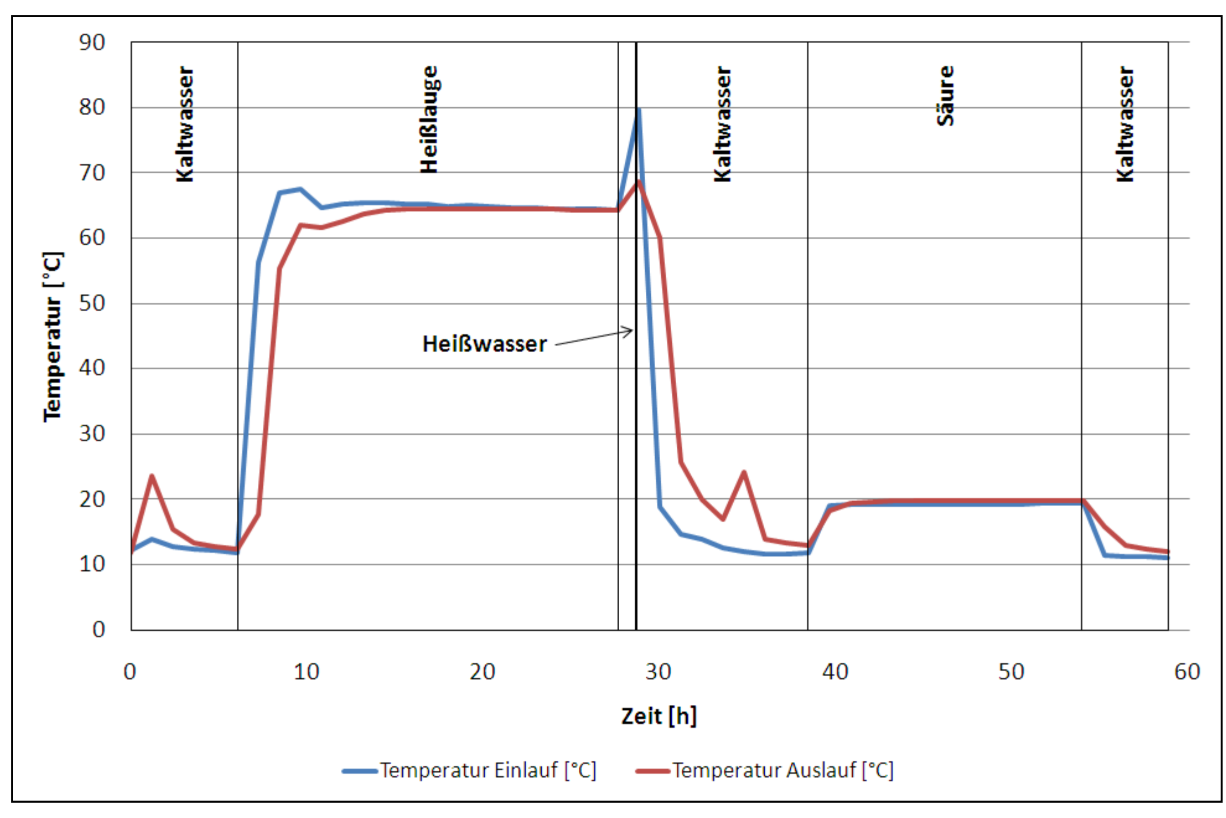


Abb. 4.9: Temperaturverlauf während der Reinigung des Pilothorizontalfilters

4.4 Ergebnisse der Pilotfiltrationen ohne Parametervariation

4.4.1 Pilotfiltrationen am Horizontalfilter über ein Filterelement

Nach der Voranschwemmung wurde der Filterkuchen mit entgastem Wasser gespült, das entgaste Wasser mit Bier aus dem Filter verdrängt und verworfen, bis die Stammwürze im Auslauf 8 °Plato erreichte. Ab diesem Wert gelangte das Filtrat in den Filtrattank. Soweit nicht anders angegeben bzw. bei den einzelnen Versuchen variiert, waren folgende Parameter vorgegeben: Voranschwemmung 1,5 kg/m^2, laufende Dosage 100 g/hL und F_{spez} 5 hL/(m²·h). Abb. 4.10 und Abb. 4.11 zeigen typische Filtrationsverläufe für Filtrationen mit einer reinen Zellulosemischung und mit einem Filterelement. Zu Beginn stiegen die Trübungswerte im 25°- und im 90°-Winkel an und blieben dann zunächst bei einem nahezu konstant hohen Niveau. Mit zunehmender Verblockung des Kuchens sanken die Trübungswerte, da der Kuchen infolge seiner Kompressibilität für Trubpartikel immer undurchlässiger wurde. Die zunehmende Verblockung des Filterkuchens ist an der steigenden Druckdifferenz zu erkennen. Nach 3 h Filtrationsdauer begann der Kuchen immer stärker zu verblocken und der Anstieg der Druckdifferenz ging vom quasi linearen in den exponentiellen Bereich über. Die hohen Trübungswerte im Filtrat sind u.a. mit Zellulosefasern zu erklären, die durch das Spaltsieb mit in das Filtrat gelangten.

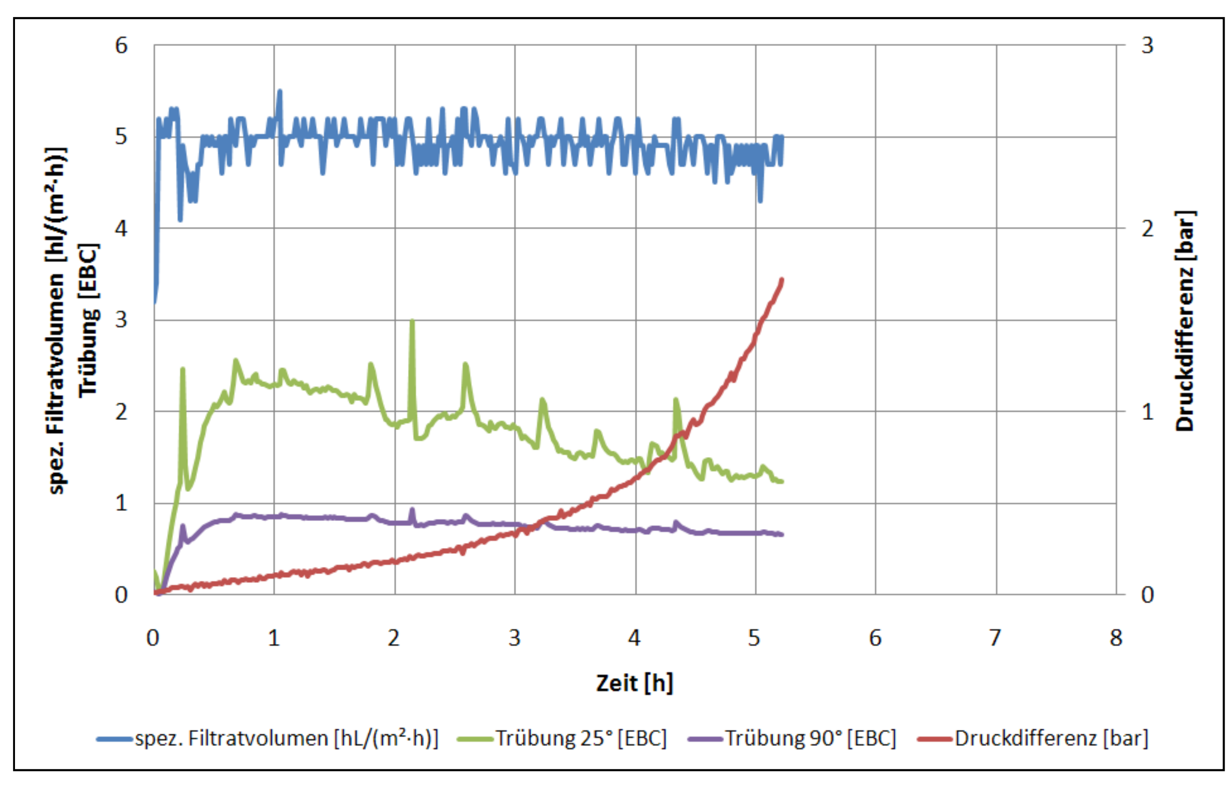


Abb. 4.10: Typischer Filtrationsverlauf für Filtrationen mit einer reinen Zellulosemischung und mit einem Filterelement, Beispiel 1: MIX KF5 einfach regeneriert (Einlauftrübung: 30 EBC, MIX KF5 (1x reg), VA: 1,5 kg/m²,Dosage: 100 g/hL) (A = 1 m²)

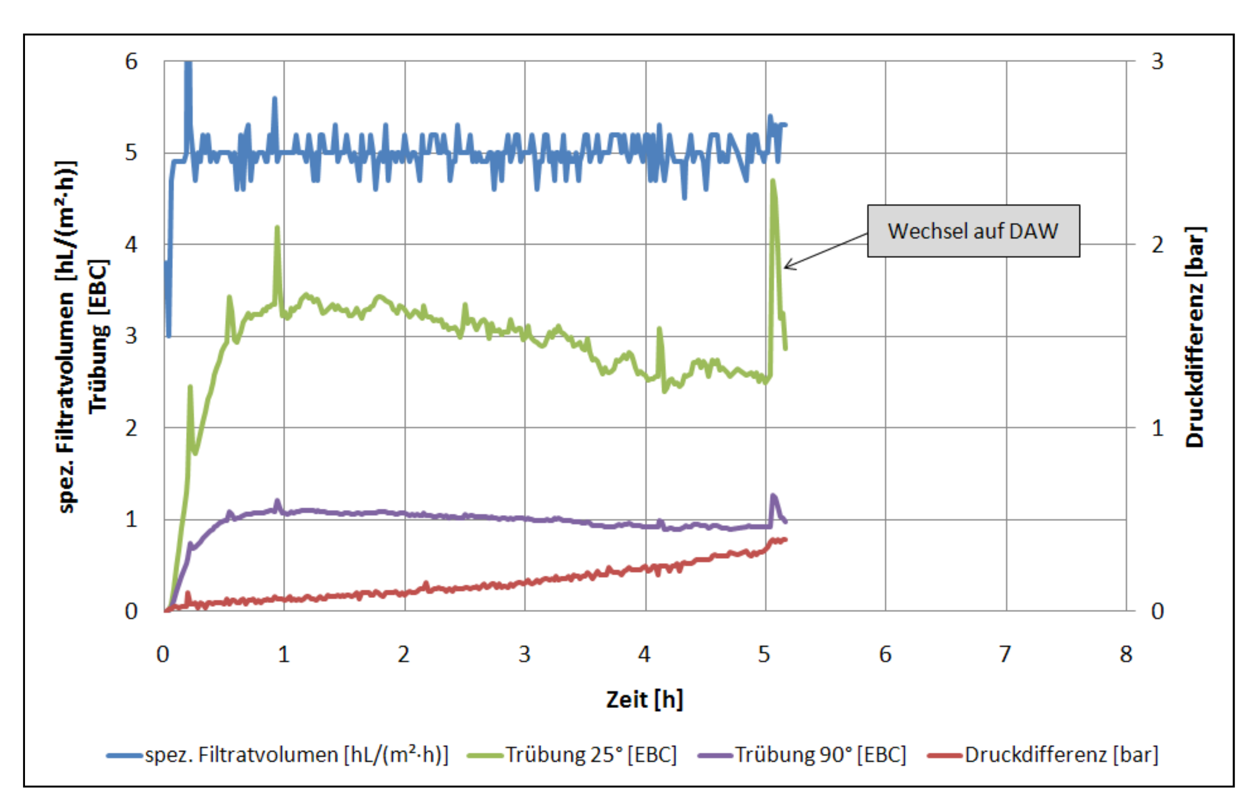


Abb. 4.11: Typischer Filtrationsverlauf für Filtrationen mit einer reinen Zellulosemischung und mit einem Filterelement, Beispiel 2: MIX KF5 aktiviert (Einlauftrübung: 29-19 EBC, MIX KF5 (akt), VA: 1,5 kg/m², Dosage: 100 g/hL) (A = 1 m²)

Abb. 4.12 zeigt mikroskopische Aufnahmen einer entsprechenden Filtratprobe. Bei diesen Aufnahmen ist gut zu erkennen, daß noch Zellulosefasern im Filtrat enthalten waren.

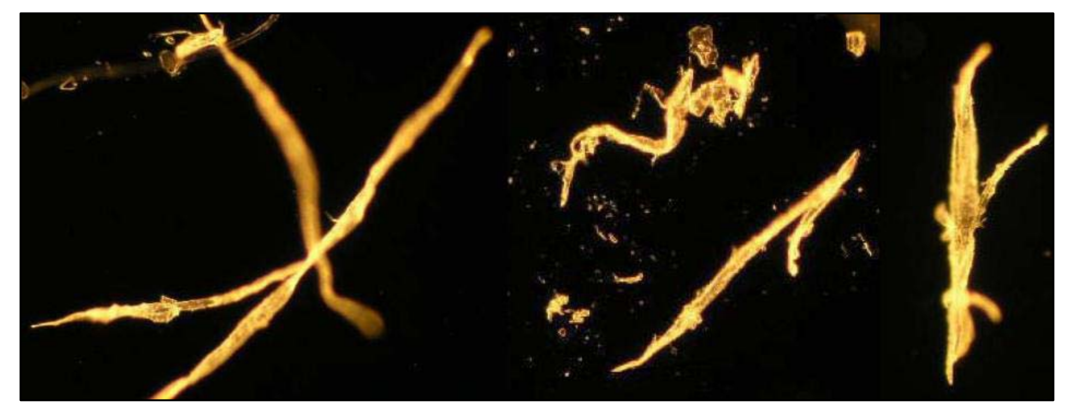


Abb. 4.12: Filtratprobe im Dunkelfeld

4.4.2 Pilotfiltrationen am Horizontalfilter über zwei Filterelemente

Bei den weiteren Versuchen wurde das F_{spez} auf 5 hL/(m^2·h) bzw. 10 hL/h und die Voranschwemmung auf 1,5 kg/m^2 eingestellt. Für die laufende Dosage waren 100 g/hL als Standard gewählt. Im Fall von Unfiltrattrübungswerten > 100 EBC wurde die Dosage über die Leistungseinstellung der Dosagepumpe auf bis zu 140 g/hL erhöht. Dabei galt, je höher die Einlauftrübung, umso höher sollte auch die Dosage gewählt werden.

Die erste Versuchsreihe diente zum Vergleich der Ergebnisse, die mit einem Filterelement erzielt worden waren. Der typische Verlauf ist folgendermaßen zu beschreiben: Die Druckdifferenz stieg während der gesamten Filtrationsläufe an. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Poren des Filterkuchens durch die Trübungspartikel des Unfiltrates verstopft wurden. Um das eingestellte F_{spez} von 10 hL/h aufrecht erhalten zu können, war eine immer höhere Leistung der Produktpumpe notwendig. Die Anpassung geschah automatisch. Stieg die Druckdifferenz nicht oder nur minimal an, ließ dies einen Rückschluß auf eine zu geringe Filtrationsschärfe zu, d.h. es wurden nur sehr wenig Partikel zurückgehalten und die Filtrattrübung war entsprechend hoch.

Die Filtrattrübung nahm im Laufe der Filtrationsversuche jeweils ab. Die maximalen Werte in beiden untersuchten Winkeln wurden jeweils zu Beginn der Filtrationen erreicht. Die stetig abnehmende Filtrattrübung resultierte aus der immer besser werdenden Klärschärfe des zunehmend verstopften und komprimierten Filterkuchens.

Die Differenz in der Stammwürze, die im Filtrat um durchschnittlich 0,16 °Plato niedriger war als im Unfiltrat, resultierte aus der laufenden Dosage, die aus einer Wasser-Zellulose-Suspension bestand.

Abb. 4.13 zeigt einen Filtrationsverlauf als Beispiel für eine durchschnittliche Zellulosefiltration über zwei Filterelemente. Die Filtrattrübungswerte dieser Versuche waren durchweg > 2,0 EBC im 25°-Meßwinkel und > 0,8 EBC im 90°-Winkel.

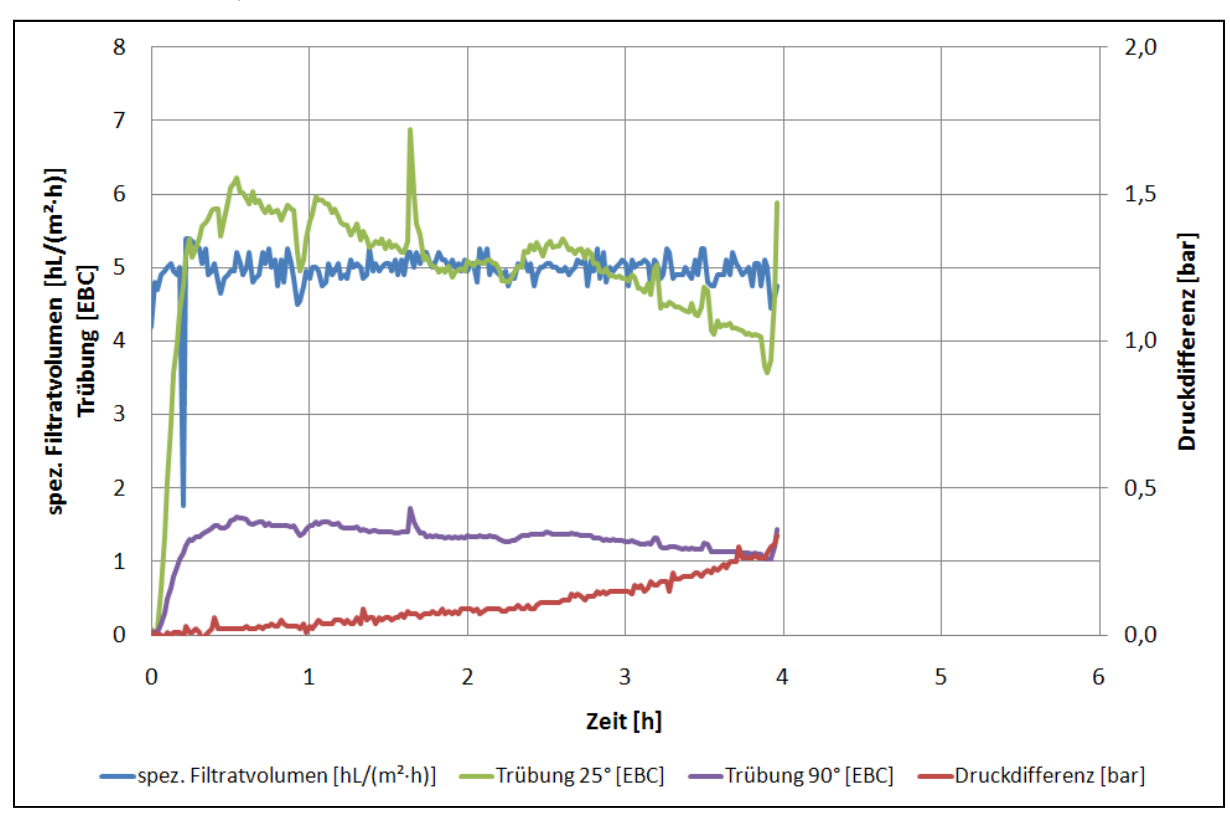


Abb. 4.13: Typischer Filtrationsverlauf für Filtrationen mit einer reinen Zellulosemischung und mit zwei Filterelementen (Einlauftrübung: 176-41 EBC, MIX 1u (akt), VA: 1,5 kg/m², Dosage: 100, 120 g/hL) (A = 2 m²)

Vor allem die 25°-Trübung war während der Filtrationen großen Schwankungen unterworfen. Zu Beginn wurden maximale Werte von bis zu 6 EBC gemessen, gegen Ende minimale von ca. 2 EBC. Die Filtrattrübung im 90°-Meßwinkel lag hingegen zu Versuchsbeginn immer bei ca. 1,5 EBC und nahm im Laufe der Filtration auf Werte um 1,0 EBC ab.

Diese Verläufe unterscheiden sich kaum von den Versuchen über ein Filterelement, bei denen die Filtrattrübung Werte von 0,6 EBC (90°) und 1,5 EBC (25°) nicht unterschritten hatte. Dies zeigt auch Tab. 4.3 anhand eines Wertevergleichs nach 19 hL/m^2.

Tab. 4.3: Vergleichswerte der Pilotfiltrationen nach jeweils 19 filtrierten hL/m² (Voranschwemmung 1,5 kg/m^2, laufende Dosage 100 g/hL, F_{spez} 5 hL/(m^2·h))

FHM	Filterfläche [m²]	Gesamtstandzeit [h:min]	gesamtes Filtratvolumen [hL]	Druckdifferenz [bar] nach 19 hL/m²	Trübung Filtrat 25° [EBC] nach 19 hL/m²	Trübung Filtrat 90° [EBC] nach 19 hL/m²	Trübung Unfiltrat 90° [EBC]
MIX 1u (akt)	1	4:00	19,7	0,23	2,5	0,9	40
MIX 1u (reg)	1	5:40	26,9	0,40	2,2	0,8	30
MIX KF4 (akt)	1	6:30	31,1	0,22	2,9	0,9	40
MIX KF4 (reg)	1	6:10	25,8	0,50	2,1	0,8	25
MIX KF5 (akt)	1	5:00	25,1	0,20	2,8	0,9	<30
MIX KF5 (reg)	1	5:15	24,3	0,57	1,5	0,7	40
MIX KF6 (akt)	1	5:50	28,4	0,29	2,5	0,9	<58
MIX KF6 (reg)	1	5:30	26,2	0,48	1,9	0,8	<45
MIX 1u (akt) (n = 12)	2	4:58	49,8	0,32	2,9	1,0	Ø 70
MIX 1u (4x reg) (n = 1)	2	4:19	44,0	0,63	1,4	0,8	Ø 58
MIX 1u (akt) (n = 1)	1,82	4:00	35,7	0,32	3,9	1,2	40

4.4.3 Pilotfiltrationen am Kerzenfilter

Wird 2011 veröffentlicht.

4.4.4 Betrachtung des spezifischen Filterwiderstandes

Filterkuchen aus Zellulose sind kompressibel und ändern daher mit zunehmender Druckdifferenz auch ihre Porosität. Das ist am Verlauf der Druckdifferenz-Kurven zu erkennen. Bei einer Filtration mit einem nicht kompressiblen Kuchen (z.B. Kieselgur oder Perlit als Filterhilfsmittel) ist der Verlauf von Δp(t) nahezu linear. Kompressible Filterkuchen dagegen lassen Δp(t) parabelförmig ansteigen. Man kann einen solchen Anstieg der Δp(t)-Kurve bei den Pilotfiltrationen beobachten. Durch die abnehmende Porosität des Kuchens nahm der Durchströmungswiderstand des Kuchens im Verlauf der Filtration ständig zu.

Die Auswertungen der Filtrationsverläufe ergaben, daß bei den untersuchten Filtrationen die spezifischen Filterkuchenwiderstände am Ende der Filtration nicht über $5{,}82 \cdot 10^{11}$ m/kg anstiegen. Das Unfiltrat war nach STIEß also „sehr gut bis gut filtrierbar“. Nicht alle betrachteten Filtrationen konnten bis zur maximalen Druckdifferenz durchgeführt werden. Diese Widerstandsbetrachtungen lassen ein charakteristisches Muster des Kurvenverlaufs zu erkennen. Zu Beginn der Filtration sank zunächst der spezifische Kuchenwiderstand leicht ab. Damit änderte sich auch umgekehrt proportional die Durchlässigkeit des Kuchens (s. Abb. 4.14). Das leichte Absinken des Widerstandes zu Beginn könnte darauf beruhen, daß der Filterkuchen zu diesem Zeitpunkt noch nicht zu 100 % ausgebildet war und sich noch setzen mußte. Nachdem die Wasser-Bier-Mischphase aus dem Filter verdrängt war, bewegte sich der Verlauf zunächst in einem quasi linear ansteigenden Bereich und stieg dann, proportional zur wachsenden Druckdifferenz, nahezu exponentiell an. Die Verläufe der Filterkuchenwiderstände (aktivierte und regenerierte Mischung) sind miteinander vergleichbar, da die Filtrationsparameter konstant gehalten wurden.

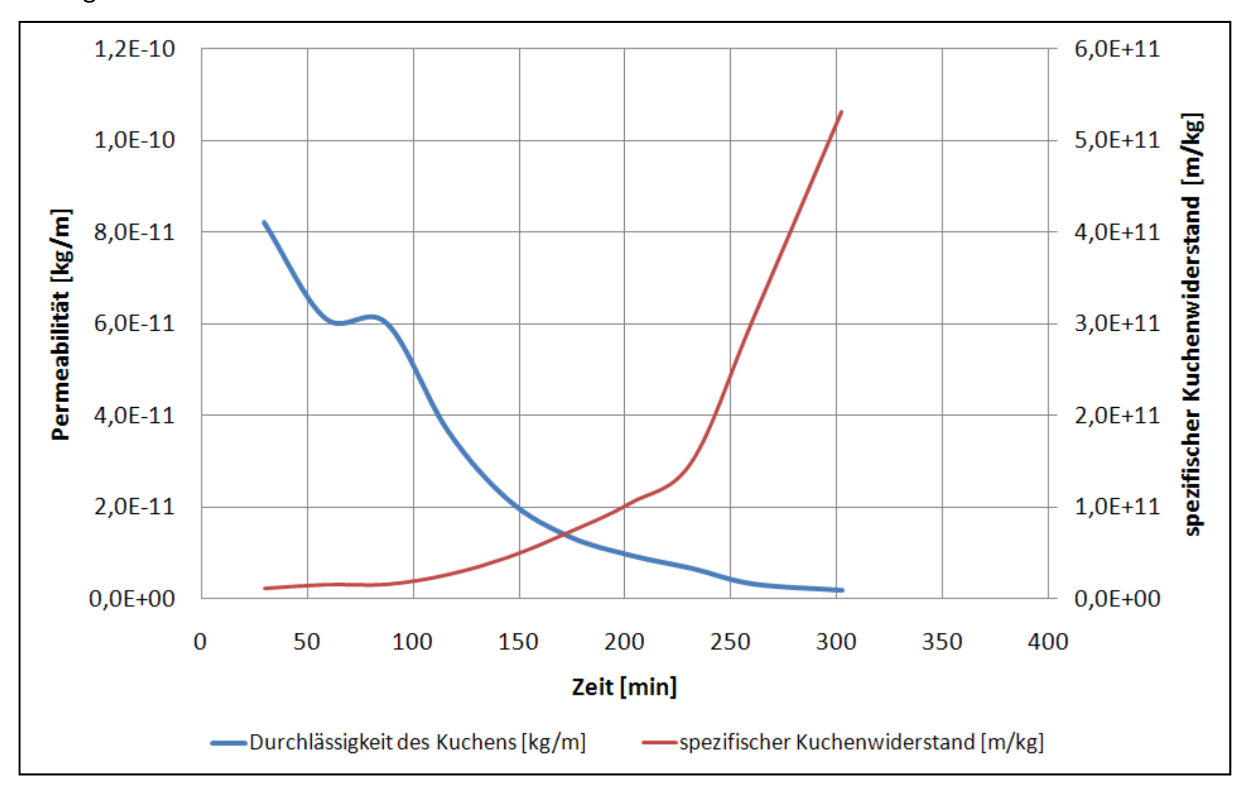


Abb. 4.14: Vergleich von Permeabilität und spezifischem Widerstand

Die Widerstandsentwicklungen mit der Filterhilfsmittelmischung MIX 1u zeigen bei der regenerierten Mischung einen deutlich erhöhten Druckanstieg (Abb. 4.15). Zwar war hier die Hefemenge im Unfiltrat ein wenig höher als bei der aktivierten Mischung, das konnte allerdings nicht maßgeblich für diesen erhöhten Druckanstieg der regenerierten Mischung sein. Die kürzere Filtrationsdauer bei der aktivierten Mischung ist auf einen Bedienerfehler zurückzuführen.

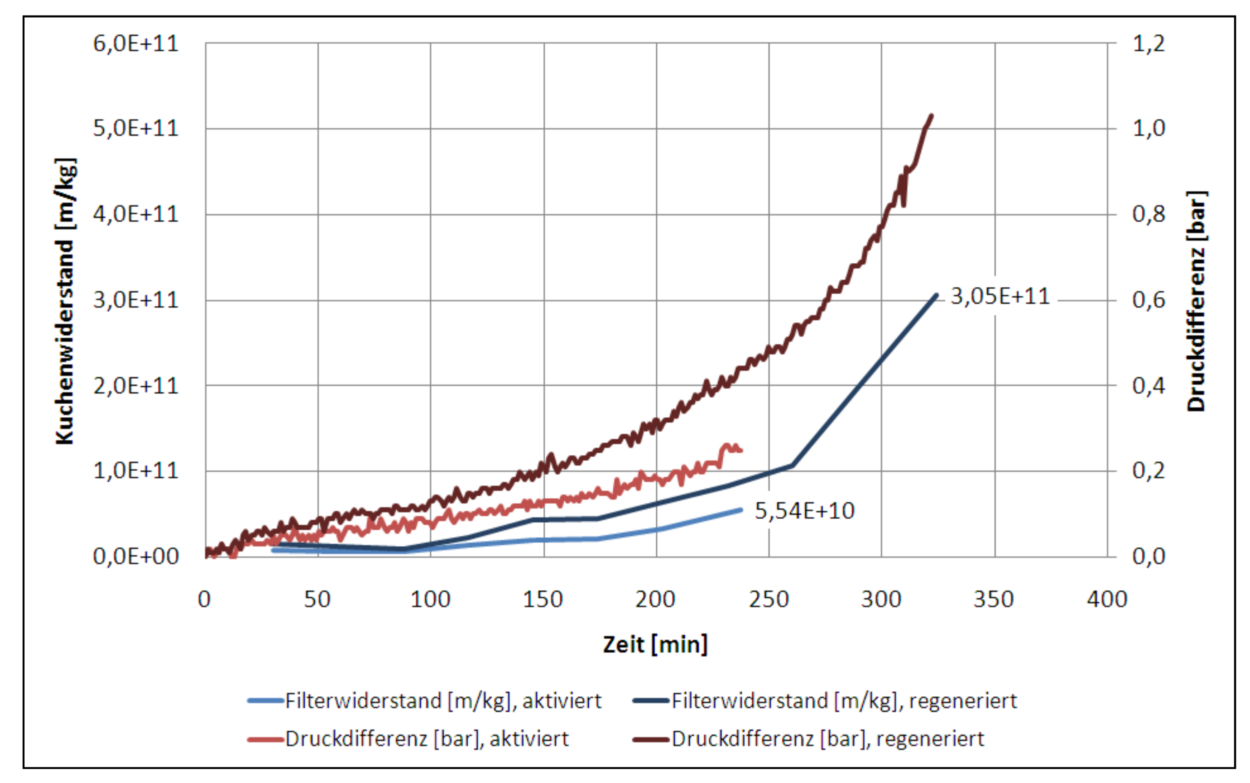


Abb. 4.15: Spezifischer Filterkuchenwiderstand bei MIX 1u

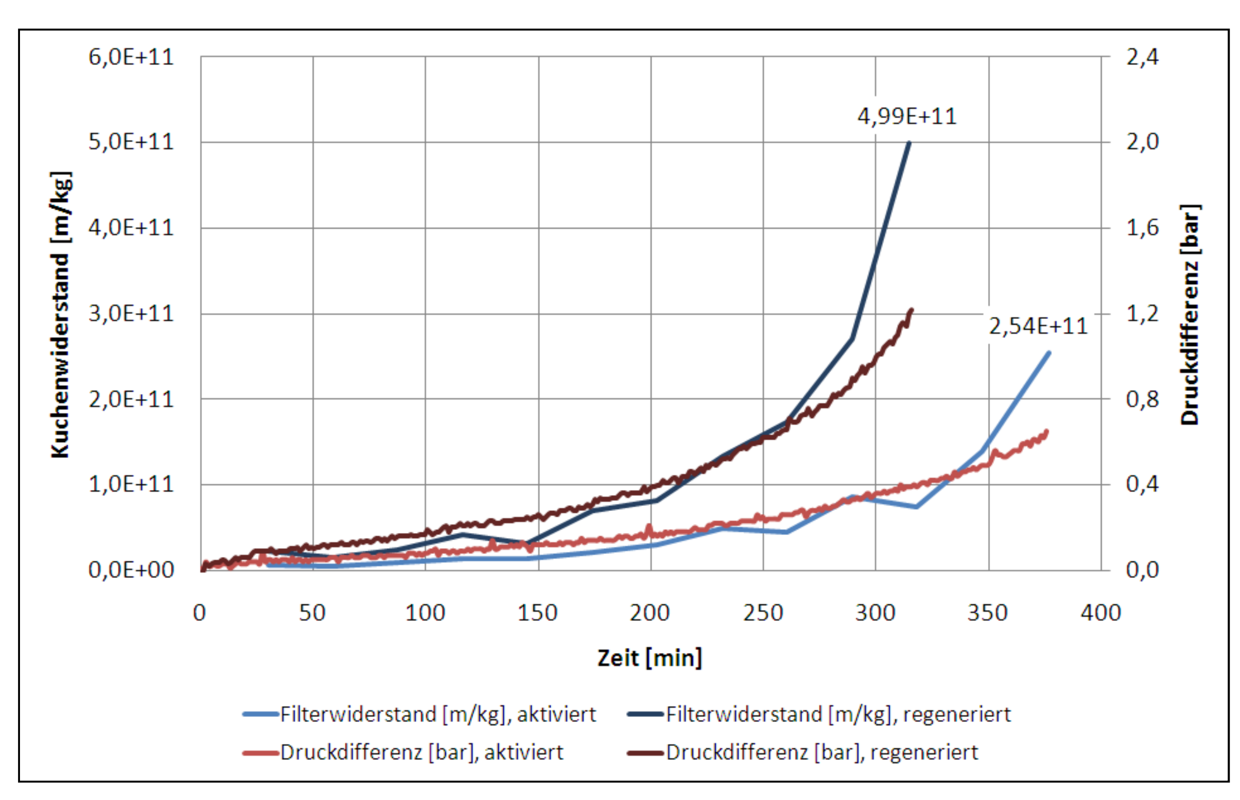


Abb. 4.16: Spezifischer Filterkuchenwiderstand bei MIX KF4

Bei MIX KF4 lagen die Hefezellzahlen im Unfiltratzulauf bei beiden Filtrationen ähnlich nah beieinander. Der Kuchenwiderstand verhielt sich aber wie bei MIX 1u und verlief analog zur Druckdifferenzkurve (s. Abb. 4.16).

Der Widerstand der Mischungen MIX KF5 und MIX KF6 verlief nach dem gleichen Muster. Trotz der unterschiedlichen Zusammensetzung der Mischungen war ihnen gemeinsam, daß sie sich beim Verlauf des Kuchenwiderstandes alle ähnlich verhielten (s. Abb. 4.17 und Abb. 4.18).

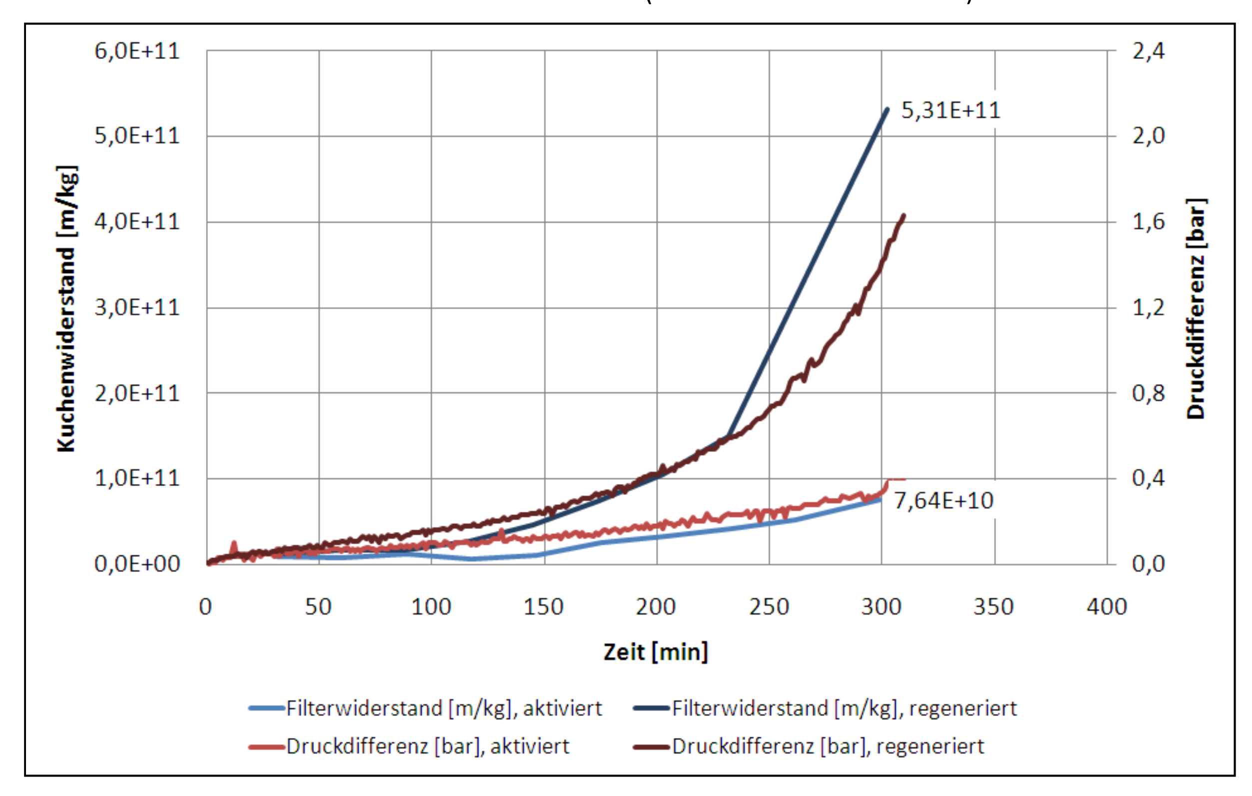


Abb. 4.17: Spezifischer Filterkuchenwiderstand bei MIX KF5

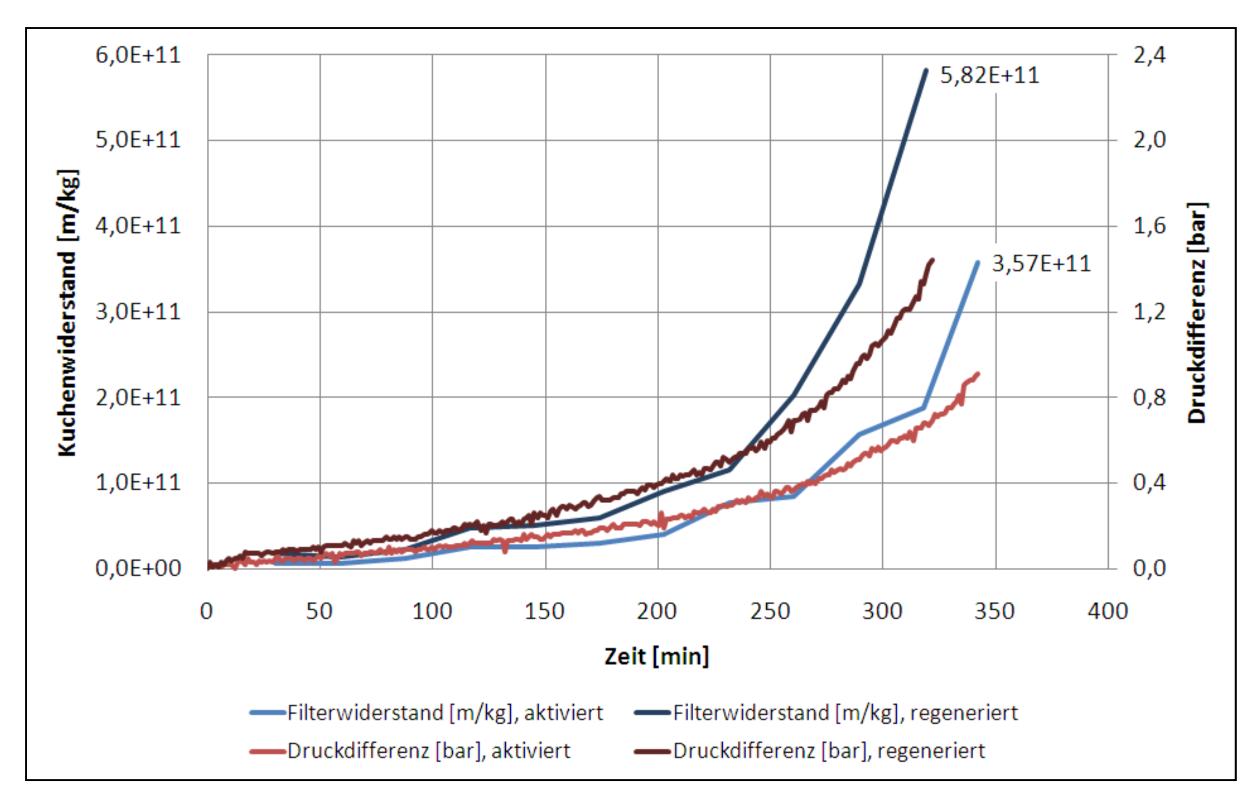


Abb. 4.18: Spezifischer Filterkuchenwiderstand bei MIX KF6

Bei der Regeneration werden die Fasern durch Scherbelastungen, beispielsweise beim Umpumpen oder durch Rührwerkeinflüsse, verkürzt und fransen aus. Das bewirkt eine Verringerung der Porosität des regenerierten Filterkuchens und damit einen höheren Durchströmungswiderstand. Dieser Effekt führt zwar zu niedrigeren Trübungswerten aber auch zu einer schnelleren Verblockung des Filters. Durch den rascheren Anstieg der Druckdifferenz wird die mögliche Filtrationsdauer herabsetzt.

Je höher der Anteil von Vitacel L30 an der Mischung, desto höher war der Kuchenwiderstand. Dies fällt besonders bei Betrachtung der jeweils regenerierten Mischung auf. Je höher die mittlere Faserlänge, desto höher müßte auch die Porosität des Kuchens sein. Da aber auch andere Mischungsanteile variierten, scheint sich die Porosität nicht nennenswert geändert zu haben. Dies ist auch an den ähnlichen Trübungswerten im Filtrat zu sehen. Auch die Bestimmung der Darcy-Werte zeigte, daß die Durchlässigkeit nicht nennenswert variiert. Dennoch war nach dem Ansetzen (Aktivieren) der Mischungen zu beobachten, daß die Filterhilfsmittelmassen nach dem Sedimentieren der Fasern unterschiedliche Volumina einnahmen. Das geringste spezifische Suspensionsvolumen hatte die Mischung mit der kürzesten mittleren Faserlänge, das höchste die mit der größten. Dies spricht auch für einen höheren Filterkuchen bei gleichem Trockensubstanzgehalt. Das läßt die Folgerung zu, daß das Unfiltrat einen längeren Weg durch den Kuchen zurücklegen mußte und somit auch der Durchströmungswiderstand höher war. Auch kann eine größere Kompressibilität des Filterkuchens angenommen werden.

4.4.5 Verwendung eines nachgeschalteten Trapfilters

Im Rahmen der Pilotversuche kam ein Trapfilter zum Einsatz, ein sogenannter Polizeifilter. Dieser wurde dem Horizontalfilter nachgeschaltet. Seine Spezifikation gab eine Retention aller Partikel ≥ 10 µm an. Bei einer Tiefenfilterkerze bedeutet dies aber nicht, daß alle kleineren Partikel (also < 10 µm) den Filter passieren können. Eventuelle Zellulose-Durchbrüche sollten zum größten Teil auf-

gefangen werden, da sich die Partikelgrößen der eingesetzten Zellulosen im Bereich > 10 µm befanden. Hefezellen haben eine Länge von 8-10 µm und eine Breite von 5-7 µm. Sie fallen somit in den Bereich, der vom Trapfilter zurückgehalten werden konnte, aber nicht mußte. Die Zurückhaltung kolloider Partikel mit einer Partikelgröße von < 1 µm durch den Trapfilter konnte nicht erwartet werden.

Betrachtet man zunächst die 90°-Trübung vor und nach dem Trapfilter (s. Abb. 4.19 und Abb. 4.20), erkennt man kaum eine Differenz zwischen beiden Kurven. Dies bestätigte die Annahme, daß der Trapfilter die mit der 90°-Trübung gemessenen Partikel < 1 µm nicht zurückhalten konnte. Die Filtrattrübung bei diesem Meßwinkel wurde durch den Trapfilter nicht beeinflußt.

Bei der 25°-Trübung ist hingegen eine Verringerung der Trübung erkennbar. Die Differenz fiel dabei im ersten Versuch (Abb. 4.19) geringer aus als im zweiten (Abb. 4.20). Dies könnte daran liegen, daß aufgrund der hohen Einlauftrübung und eventueller Hefestöße beim ersten Versuch die Klärwirkung des Horizontalfilters bereits so gut war, daß dieser eine Vielzahl der Partikel > 1 µm bereits entfernt hatte. Dadurch verringerte sich jedoch die Standzeit, die hier lediglich bei 3 h lag.

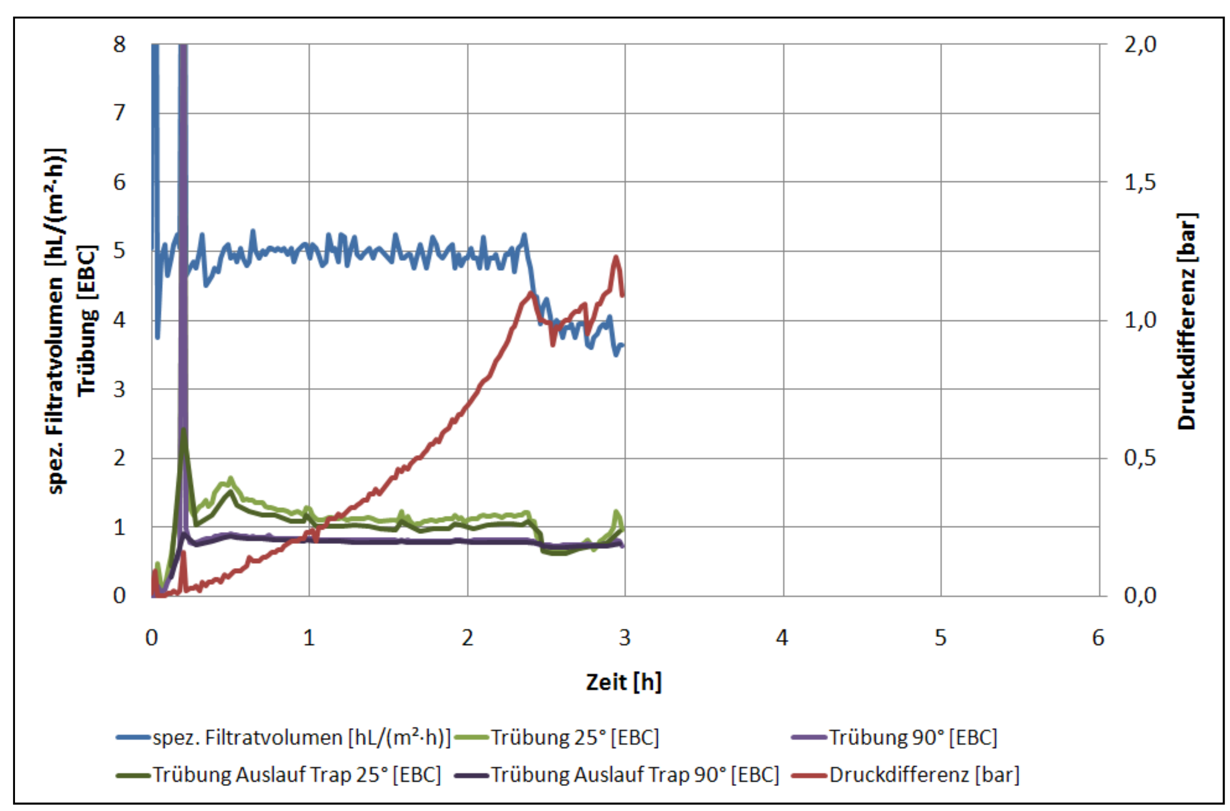


Abb. 4.19: Trübungsverlauf bei nachgeschaltetem Trapfilter (1. Versuch) (Einlauftrübung: 248-43 EBC, MIX 1u (akt), VA: 1,5 kg/m², Dosage: 100 g/hL) (A = 2 m²)

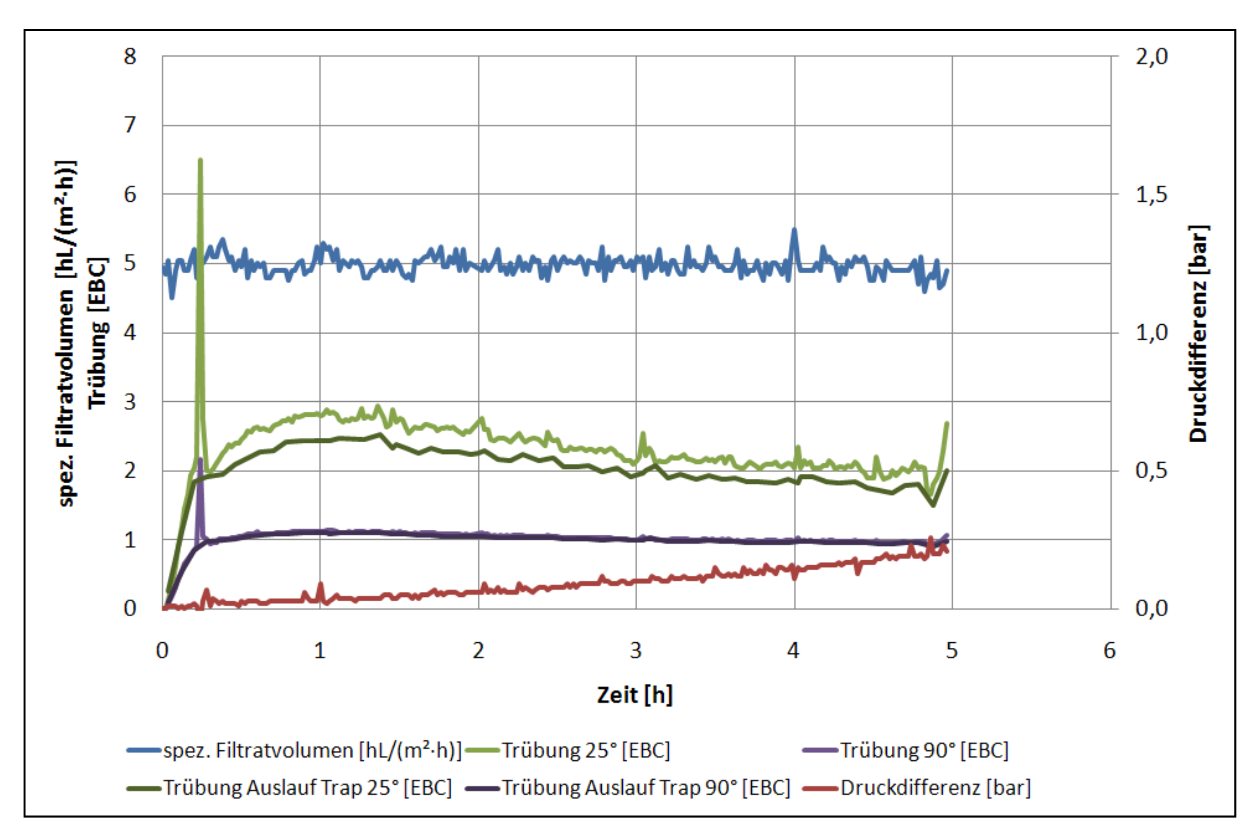


Abb. 4.20: Trübungsverlauf bei nachgeschaltetem Trapfilter (2. Versuch) (Einlauftrübung: 102-27 EBC, MIX 1u (akt), VA: 1,5 kg/m², Dosage: 100 g/hL) (A = 2 m²)

Bei dem in Abb. 4.20 dargestellten Versuch passierten mehr Partikel > 1 µm den Horizontalfilter und es konnten mehr von ihnen durch den Trapfilter entfernt werden. Dies wird durch die größere Differenz zwischen der Trübung vor und nach dem Trapfilter deutlich.

Der Trapfilter reduzierte die Filtrattrübung jedoch nicht in dem gewünschten Umfang. Die 25°-Trübung nach dem Trapfilter hatte zwar im Vergleich zur Trübung nach dem Pilothorizontalfilter um durchschnittlich 0,2 EBC abgenommen, jedoch konnte auch mit Hilfe dieses zusätzlichen Filters der Zielwert von < 0,2 EBC nicht erreicht werden.

4.5 Ergebnisse der Variation von Filtrationsparametern bei Pilotfiltrationen

4.5.1 Vorgaben für die Versuche

Im Sinne guter Vergleichbarkeit waren folgende Parameter – soweit nicht selbst Gegenstand der Variation – vorgegeben: Voranschwemmung 1,5 kg/m^2, laufende Dosage 100 g/hL, F_{spez} 5 hL/(m^2·h). Das hefetrübe Unfiltrat war stets die Biersorte „Helles“ der Versuchsbrauerei.

4.5.2 Filtrationsgeschwindigkeit

Bei einer Versuchsfiltration wurde F_{spez} gezielt variiert. Trotz der sehr geringen Einlauftrübung, die während des Filtrationsverlaufs von 36 auf 6 EBC sank, waren die Trübungswerte des Versuches mit variiertem spezifischem Filtratvolumen im Auslauf sehr hoch. Sie stiegen sogar bei jeder Erhöhung des F_{spez} kurzfristig an (Abb. 4.21). Wie bereits in Abb. 4.12 (s.o.) zu erkennen, war die Filtrattrübung so hoch, weil Zellulose ins Filtrat gelangte und nicht vom Spaltsieb zurückgehalten werden konnte.

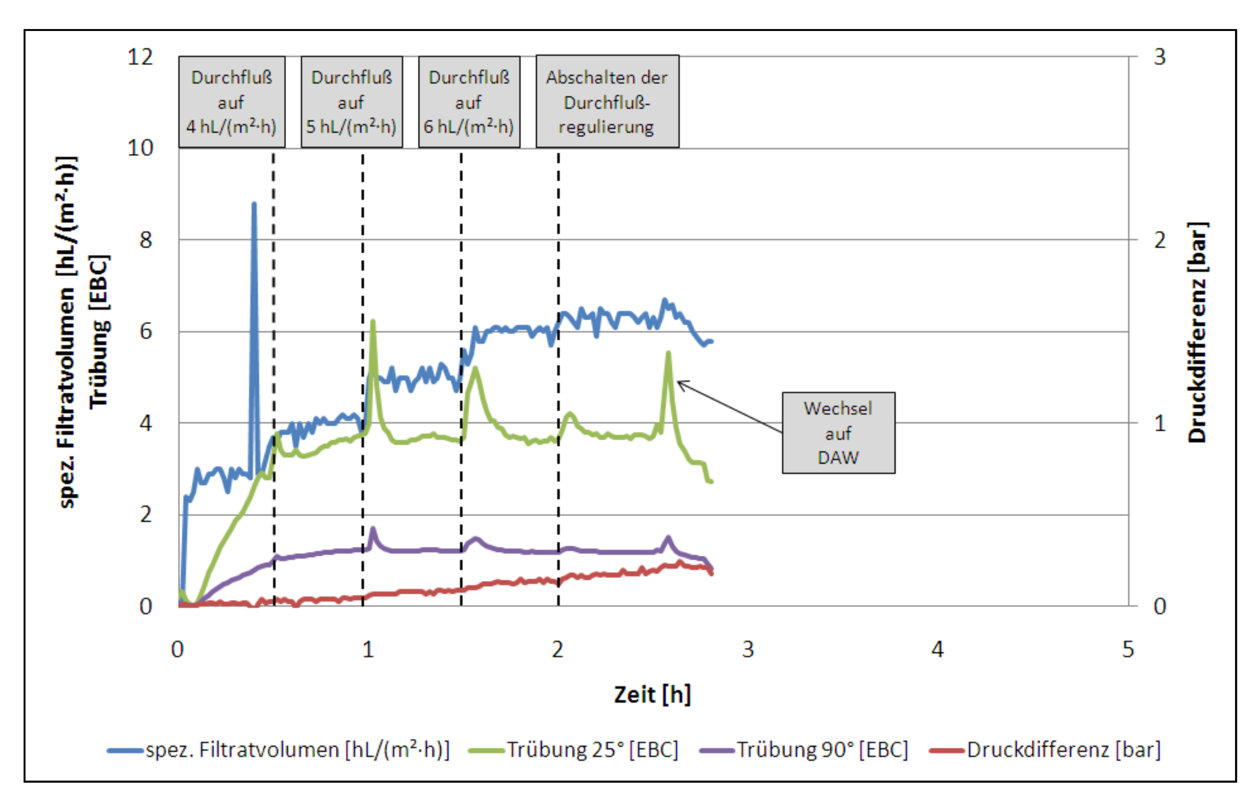


Abb. 4.21: Filtrationsverlauf bei variiertem Volumenstrom (Einlauftrübung: 36-6 EBC, MIX KF5 (2x reg), VA: 1,5 kg/m², Dosage: 100 g/hL) (A = 1 m²)

4.5.3 Verhalten der Zellulosefilterkuchen bei gleichbleibender Druckdifferenz

Wird 2011 veröffentlicht.

4.5.4 Änderung der laufenden Dosage während der Filtration

In der ersten Filtrationsstunde dieses Versuchs war die Dosage auf 100 g/hL eingestellt. Nach 1 h erfolgte eine Verdoppelung auf 200 g/hL. Dabei sanken die Trübungswerte im Auslauf nicht. Nach weiteren 30 min wurde die Dosage auf 300 g/hL erhöht. Auch nach dieser Änderung sanken die Auslauftrübungen nicht. Erst nach einer nochmaligen Erhöhung nach weiteren 30 min auf 400 g/hL sank die Auslauftrübung merklich. Nach 2,5 h Filtrationsdauer wurde die Dosage wieder auf 100 g/hL herabgesetzt. Die Trübungswerte sanken weiterhin, bis zur Abschaltung der Dosagepumpe nach 3 h Filtration. Ab diesem Zeitpunkt blieb die Auslauftrübung auf einem konstanten Niveau. Die Druckdifferenz stieg während der Filtration ständig an (s. Abb. 4.22). Außerdem verkürzt eine erhöhte laufende Dosage aufgrund des begrenzten Trubraumes zwangsläufig die Standzeit.

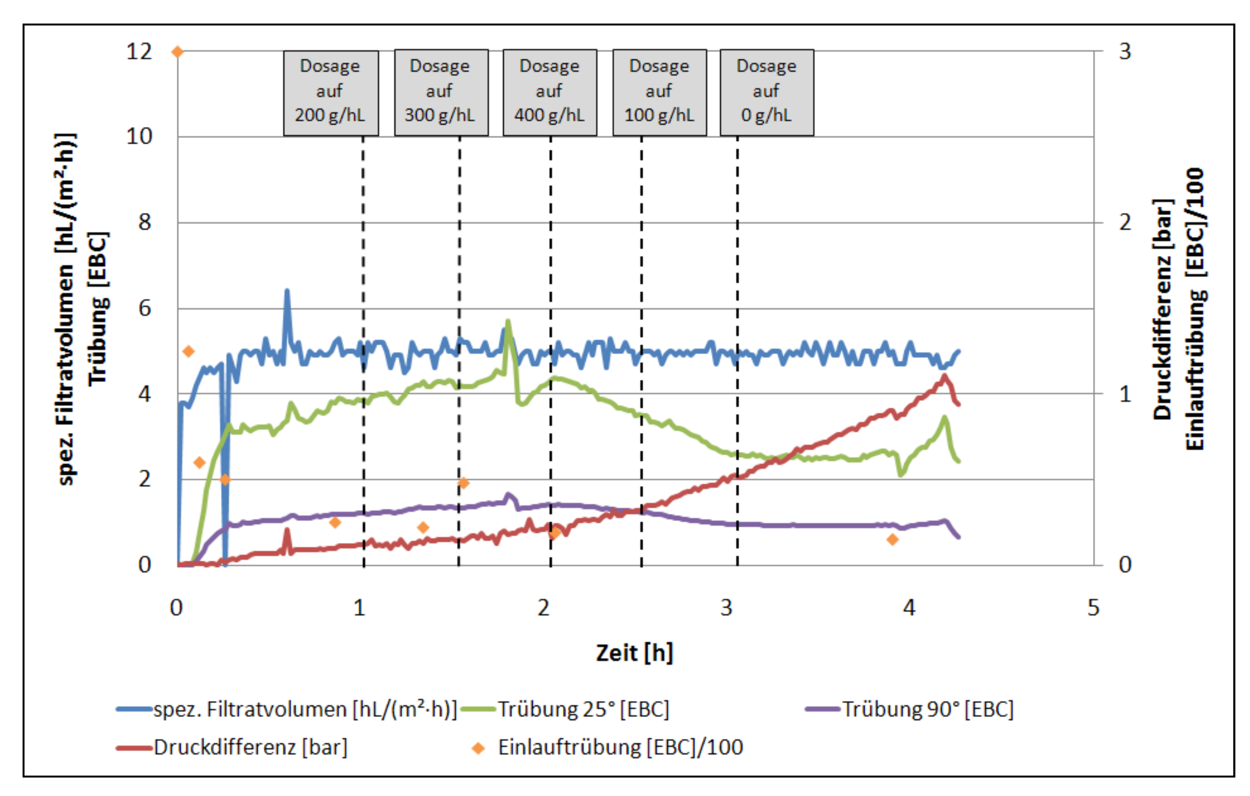


Abb. 4.22: Filtrationsverlauf bei Variation der laufenden Dosage (Einlauftrübung: 300-15 EBC, MIX KF5 (akt), VA: 1,5 kg/m², Dosage: 0-400 g/hL) (A = 1 m²)

4.5.5 Verhalten bei Druckschlägen

In Abb. 4.8 (s.o.) ist der typische kurzzeitige Trübungsanstieg (25°) zu erkennen, den die Umstellung von Kreislaufbetrieb auf entgastes Wasser mit sich brachte. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Kuchen empfindlich gegenüber Druckschlägen waren. Obwohl es sich nur um eine geringe und langsame Druckänderung handelte, wurden dennoch Fasern aus dem Kuchen gerissen. Zu sehen ist dies auch am Ende des in Abb. 4.11 (s.o.) dargestellten Versuchs. Hier fand ein automatischer Wechsel zwischen Unfiltratzulauf und DAW statt. Ein weiterer, allerdings manuell verursachter Druckschlag ist am Ende eines weiteren Versuchs zu sehen und in den Abb. 4.23 und Abb. 4.24 im Filtrationsverlauf und im Detail dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß bei diesem Druckschlag die Obergrenze des Meßbereichs des Trübungsmessers (10 EBC) erreicht und aller nach Wahrscheinlichkeit auch überstiegen wurde. Der Druckanstieg war zu diesem Zeitpunkt schon im exponentiellen Bereich, daher nahm der Druckschlag keinen nennenswerten Einfluß auf den weiteren Filtrationsverlauf.

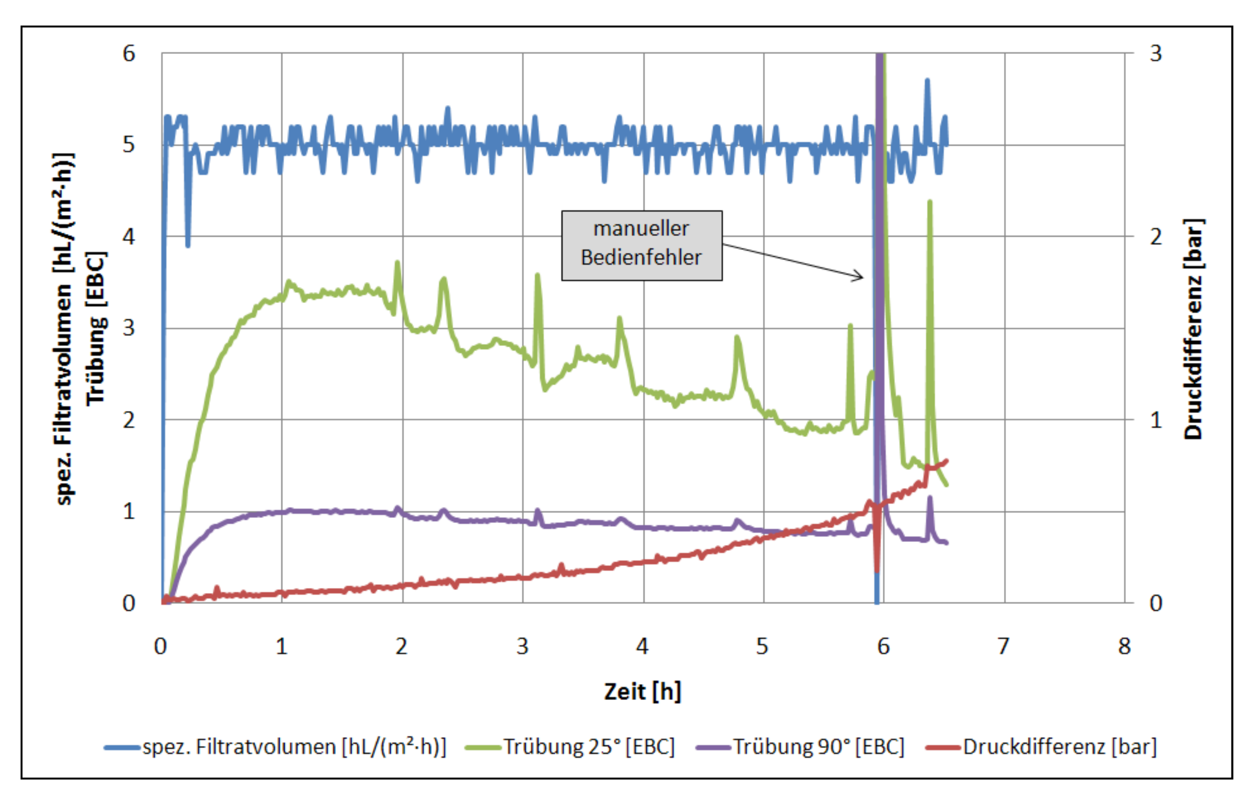


Abb. 4.23: Auswirkungen eines Druckschlages durch manuellen Bedienerfehler (Einlauftrübung: 40 EBC, MIX KF4 (akt), VA: 1,5 kg/m², Dosage: 100 g/hL) (A = 1 m²)

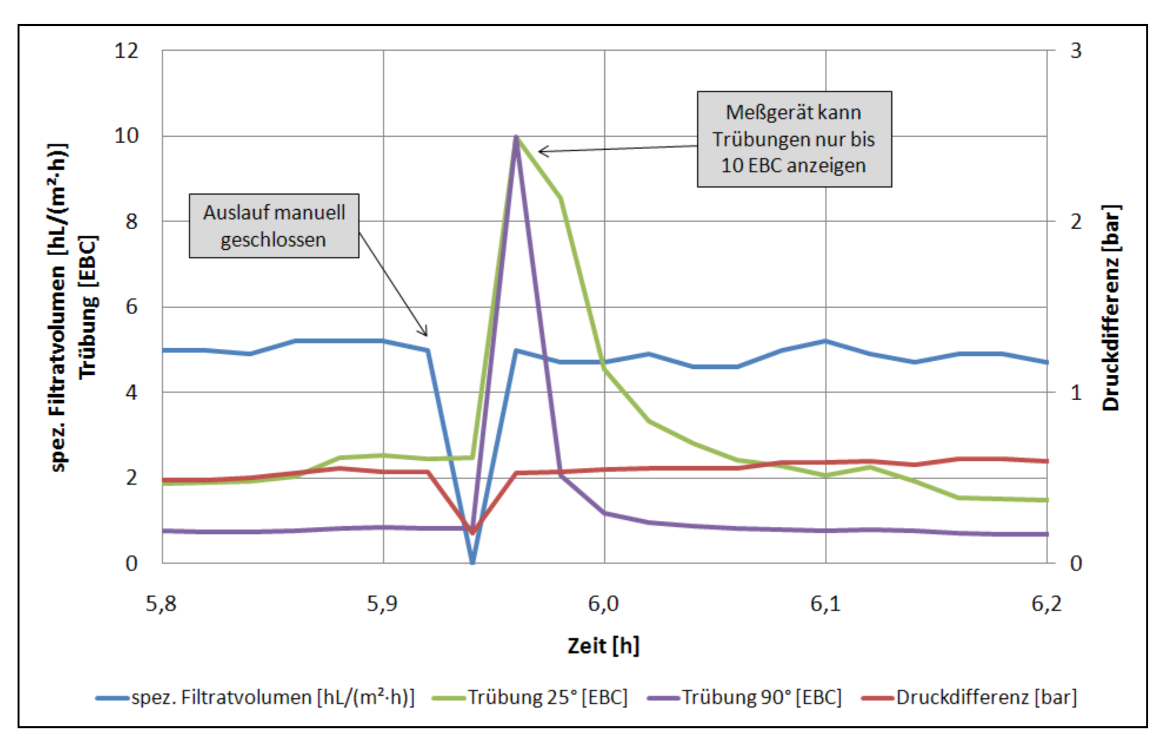


Abb. 4.24: Auswirkungen eines Druckschlages – Detailansicht

4.5.6 Verhalten bei Kreislaufbetrieb

Der Filtrationsverlauf während des Umstellens des Filters auf Rezirkulation ist in Abb. 4.25 zu sehen. Der Filter lief mit 5 hL/(m^2·h) und wurde für 1 h ohne Dosage rezirkuliert. Während dieser Zeit sanken zwar die Trübungswerte, doch nach der Umstellung zurück auf Filtrationsbetrieb stiegen sie wieder

auf die ursprünglichen Werte.

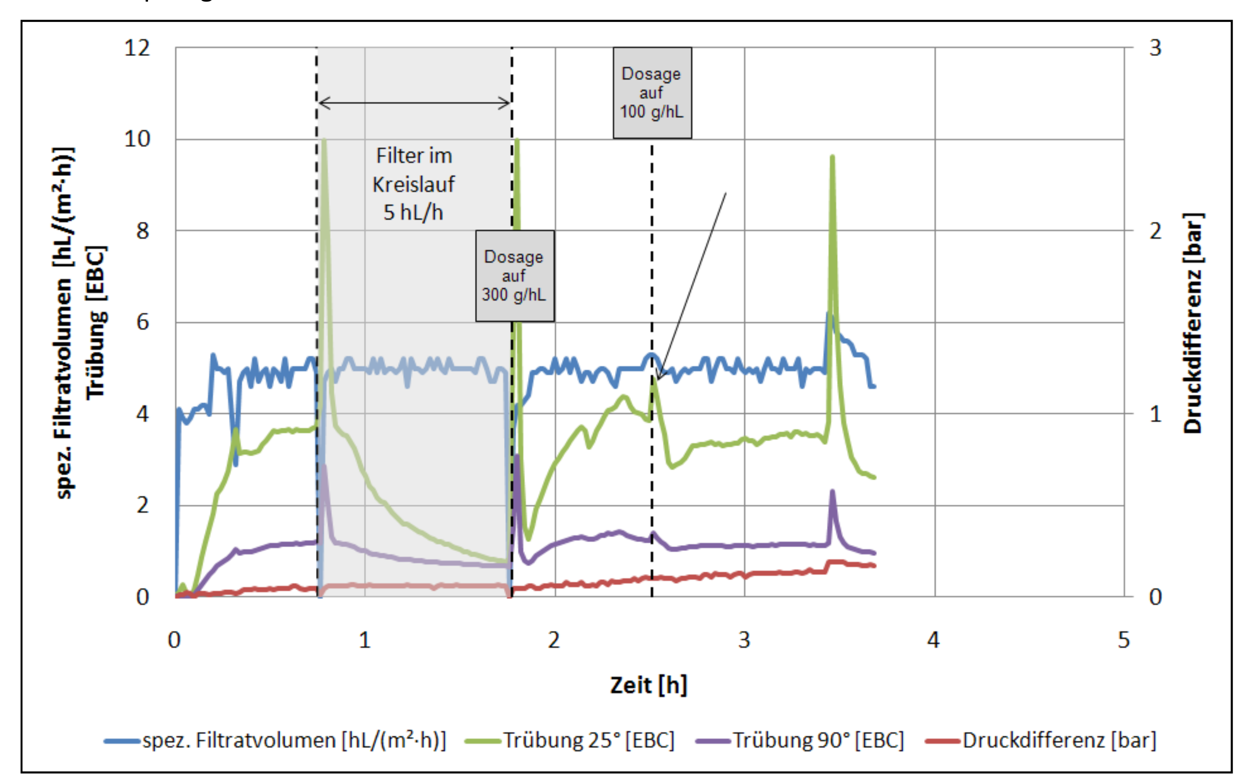


Abb. 4.25: Filtrationsverlauf bei Kreislaufbetrieb (Einlauftrübung: 93-10 EBC, MIX KF5 (1x reg), VA: 1,5 kg/m², Dosage: 100-300 g/hL) (A = 1 m²)

4.6 Ergebnisse der Variation der Filterhilfsmittel bei Pilotfiltrationen

4.6.1 Unterschiedliche Fasermischungen

Die Abb. 4.26 bis Abb. 4.29 zeigen die Trübungsverläufe während der Filtrationen. Für jede Mischung sind jeweils die Trübungswerte der aktivierten und regenerierten Fasern im 25°- und 90°-Winkel in einer Abbildung dargestellt. Bis auf einige Ausreißer war jeweils ein ähnlicher Verlauf zu beobachten. Der starke Anstieg der Trübung zu Beginn der Filtration ist dadurch zu erklären, daß zunächst die Wasser-Bier-Mischphase aus dem Filter verdrängt werden mußte. Im weiteren Verlauf war ein leichtes Absinken der Trübungswerte festzustellen. Dies ist mit der fortschreitenden Verblockung des Filters zu erklären, durch die immer mehr trübende Teilchen zurückgehalten wurden. Betrachtet man die Trübungswerte im Verlauf einer Filtration, ist zu erkennen, daß sich keine der Mischungen eignete, ein glanzfeines Bier zu liefern.

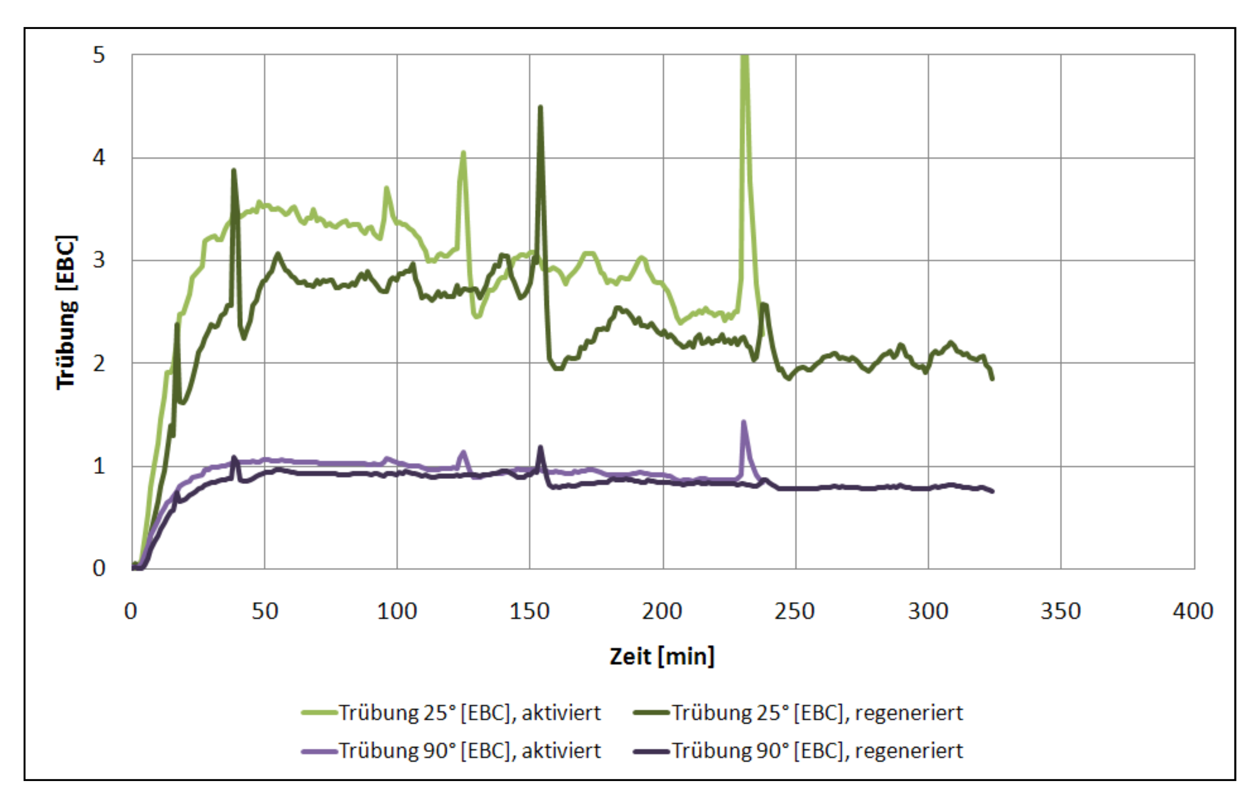


Abb. 4.26: Trübungsverlauf am Pilothorizontalfilter MIX 1u aktiviert und regeneriert

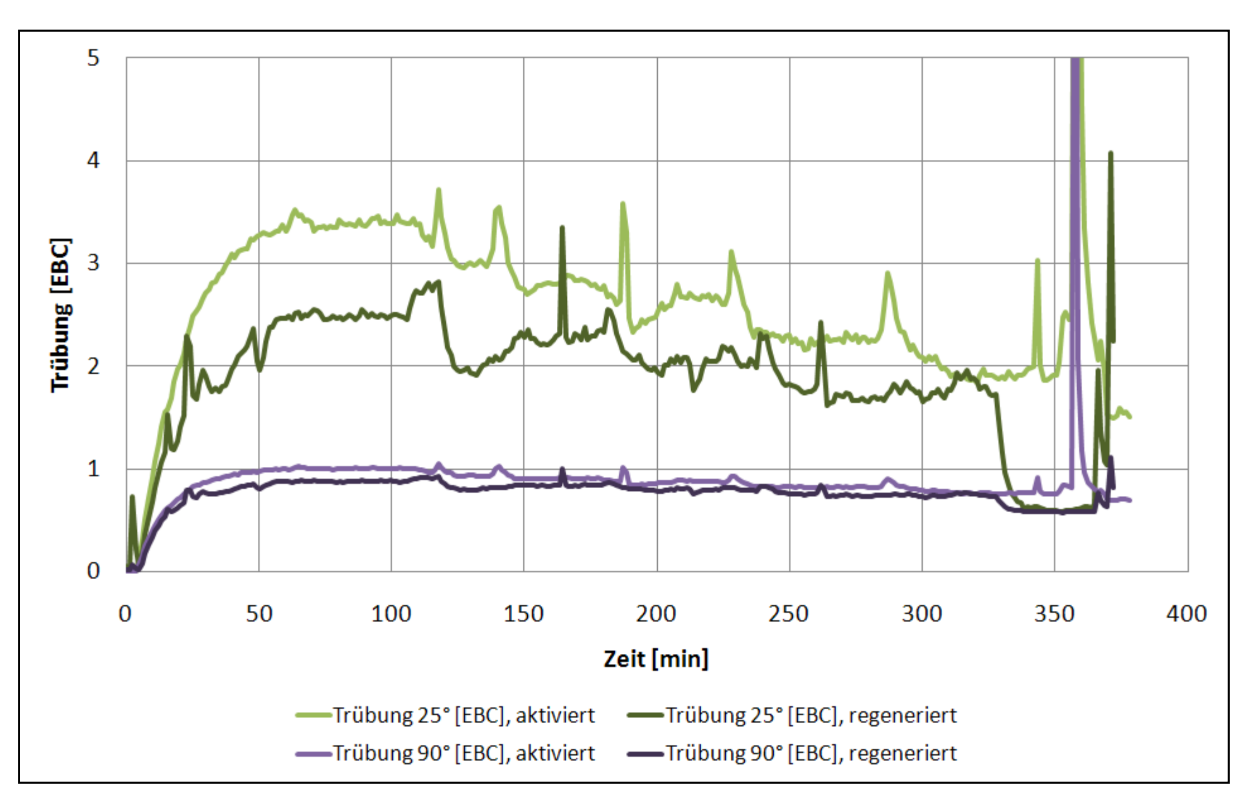


Abb. 4.27: Trübungsverlauf am Pilothorizontalfilter MIX KF4 aktiviert und regeneriert

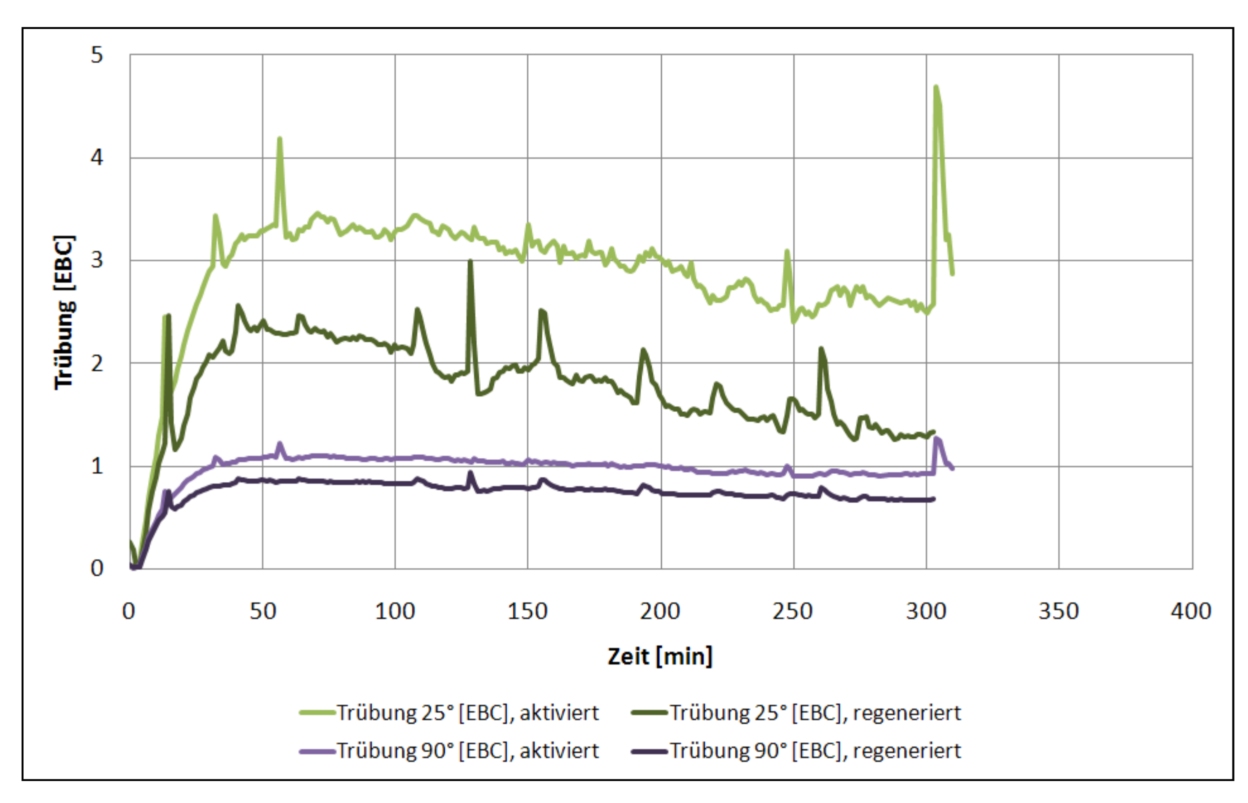


Abb. 4.28: Trübungsverlauf am Pilothorizontalfilter MIX KF5 aktiviert und regeneriert

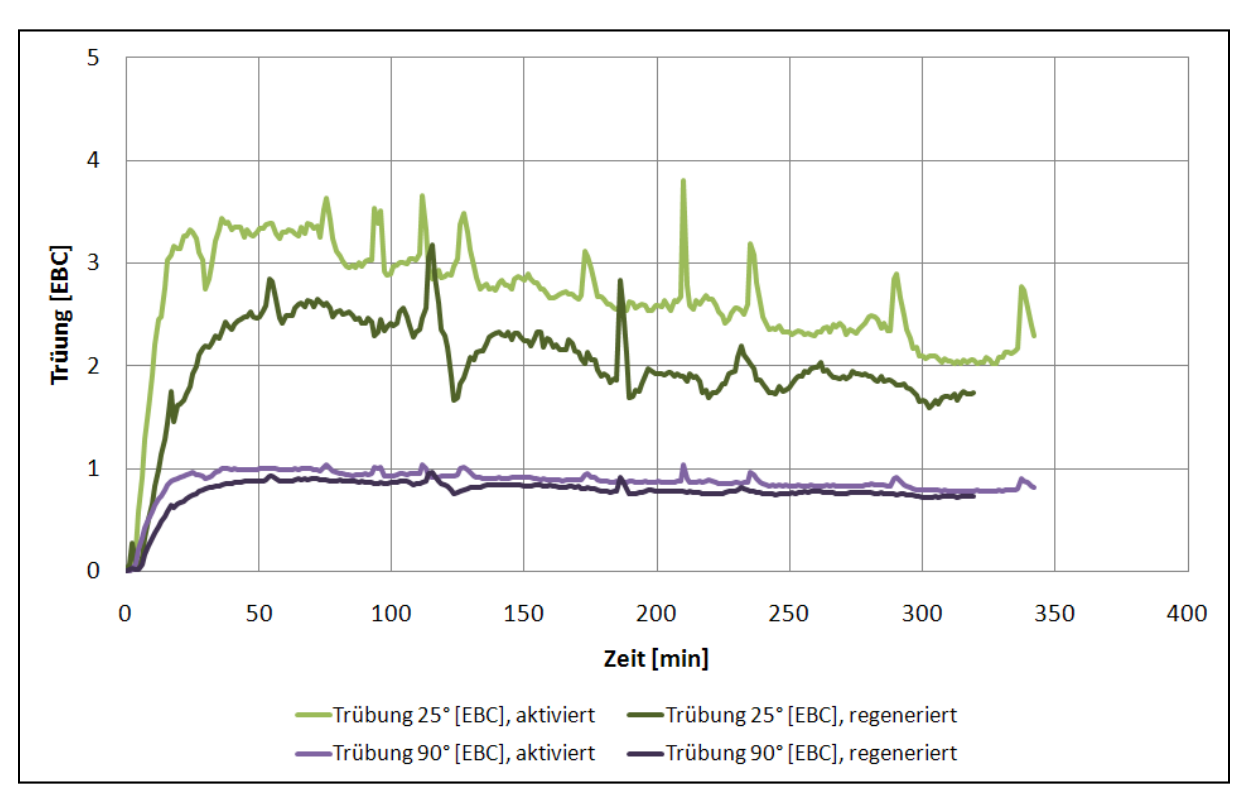


Abb. 4.29: Trübungsverlauf am Pilothorizontalfilter MIX KF6 aktiviert und regeneriert

Bei keiner der vier untersuchten Mischungen lagen die erzielten Trübungen im 90°-Winkel unter 0,6 EBC und 1,5 EBC im 25°-Winkel. Die alternativen Mischungen brachten damit im Vergleich zur Basismischung MIX 1u ähnlich hohe Trübungswerte. Hier konnten keine wesentlichen Fortschritte in Bezug auf die Filtrattrübung gemacht werden. Um akzeptable Trübungswerte im Filtrat zu erhalten, wäre weiterhin eine Zweitfiltration nötig gewesen.

Bei allen Versuchen war zu beobachten, daß die regenerierte Mischung niedrigere Trübungswerte lieferte, als die neu angesetzte (s. Abb. 4.30). Dies kann auf ein Verkürzen der Fasern bei der Regeneration zurückzuführen sein. Dadurch wäre die Porosität geringer und damit auch die Raumsiebwirkung besser geworden.

Im Rahmen der Versuche kamen Fasermischungen mit unterschiedlichen Fibrillenanteilen zum Einsatz. Wertet man die Ergebnisse unter diesem Aspekt aus, so zeigt sich ein Optimum, vor allem bezüglich der problematischen 25°-Trübung, bei einem Fibrillenanteil von 20 % (s. Abb. 4.31).

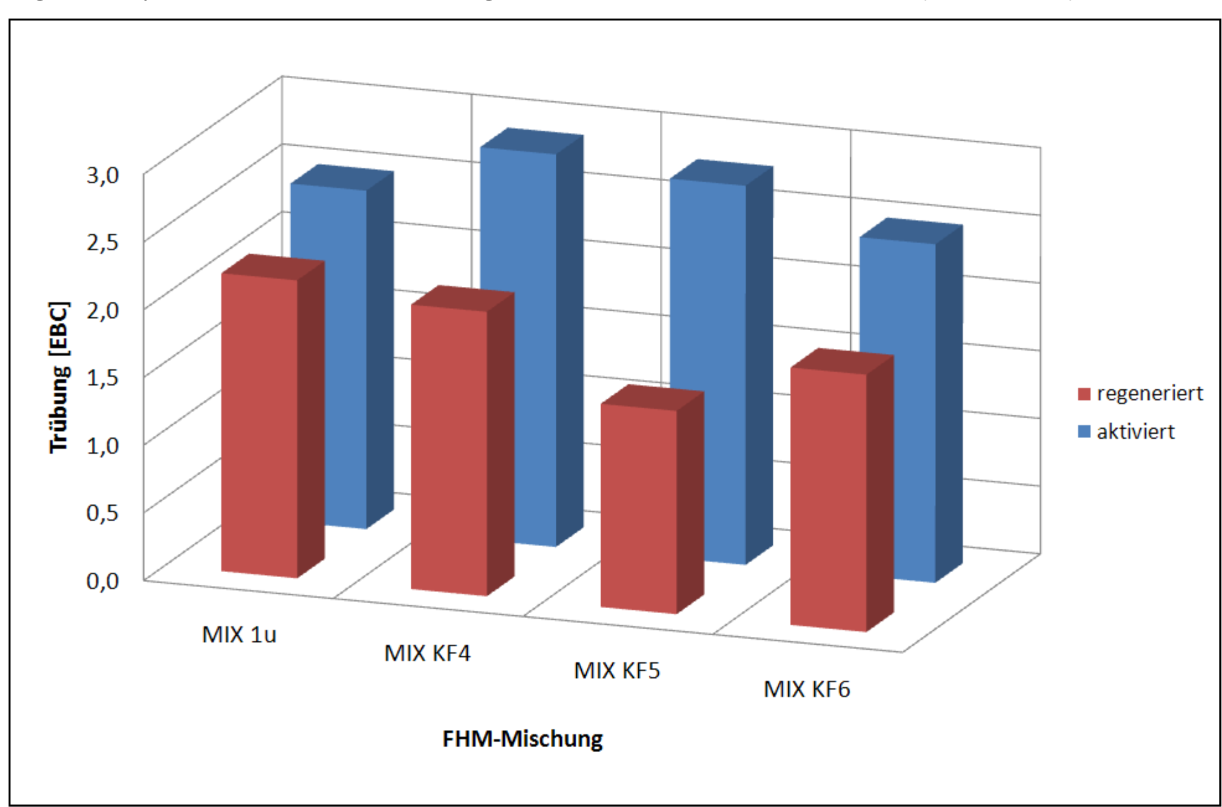


Abb. 4.30: Verbesserung der Klärwirkung nach einmaliger Regeneration

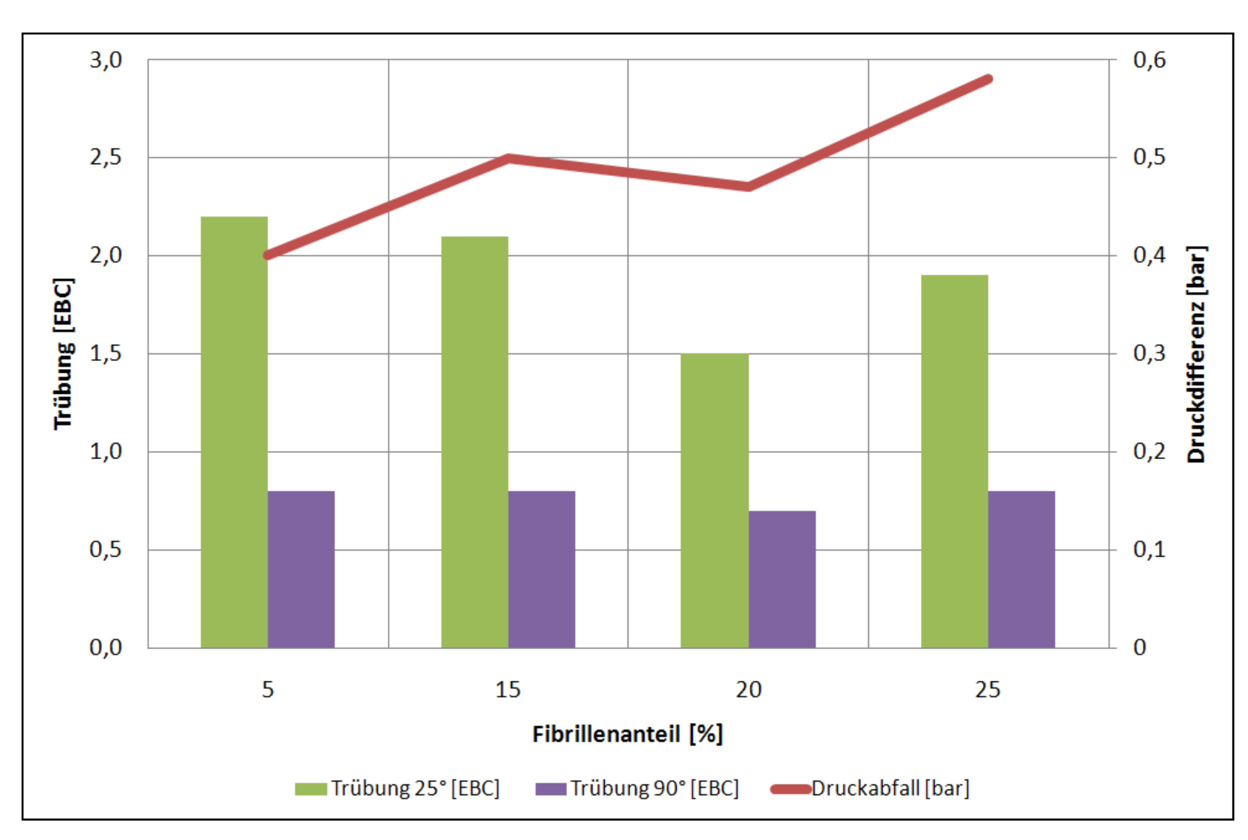


Abb. 4.31: Klärwirkung bei unterschiedlichen Fibrillenanteilen

4.6.2 Einsatz mehrfach regenerierter Fasern

Wird 2011 veröffentlicht.

4.6.3 Einsatz von Kieselsol in der Bierherstellung

Wird 2011 veröffentlicht.

4.6.4 Einsatz von Kieselsol und PVPP als zusätzliches Filterhilfsmittel

Wird 2011 veröffentlicht.

4.7 Weitere Erkenntnisse über die Zellulosefiltration

4.7.1 Druckdifferenzverhalten der Zellulosefiltration

Wird 2011 veröffentlicht.

4.7.2 Einfluß der Einlauftrübung auf den Filtrationsverlauf und die Filtratqualität

Wird 2011 veröffentlicht.

4.8 Chemische und ernährungsphysiologische Vergleichsuntersuchungen

Wird 2011 veröffentlicht.

4.9 Ansätze für weitere Untersuchungen

4.9.1 Kritik und Verbesserungsmöglichkeiten für künftige Pilotversuche

Ein Problem bei den Pilotversuchen waren die von Charge zu Charge leicht differierenden Eigenschaften des Unfiltrates, welche die Reproduzierbarkeit beeinträchtigten. Bereits am Folgetag konnte das Bier eine andere Einlauftrübung aufweisen, was unterschiedliche Filtrationsverläufe zur Folge haben konnte.

Eine statistische Absicherung konnte aufgrund der durch den hohen Aufwand begrenzten Versuchsanzahl nicht erreicht werden, was jedoch bei derartigen Pilotversuchen zu erwarten und eingeplant war.

Ein Hauptgrund für die in den Versuchen schwankende Einlauftrübung konnte die betriebsbedingt von 20-40 Tagen variierende Lagerdauer des Unfiltrats sein.

Das Verhalten des Trub-Sedimentes im ZKL vor und während der Filtration schien außerdem eine wichtige Rolle zu spielen. Wenn die Hefe, die sich während der Lagerzeit im Konus abgesetzt hatte, vor der Filtration zu schnell entfernt wurde, konnten Reste stoßweise auf den Filter gelangen. Durch das schnelle Vorschießenlassen des Bieres am Verschneidbock wurde ein großer Teil dieser Hefe auf Gully gelassen. Es könnte sein, daß sich dadurch im Konus eine Art Hefetrichter bildete, wodurch während der Filtration immer wieder Hefe, auch in größeren Mengen, nachgerutscht und so auf den Filter gelangt sein könnte.

Parallel zur Versuchsfiltration konnten folgende brauereiseitige Vorgänge den Filtrationsverlauf beeinflussen, sofern das Bier aus demselben ZKL gezogen wurde:

- Start/Ende Kieselgur-Filtration über Kerzen- und Schichtenfilter
  (Filtration mit 150 bis 170 hL/h)
- Start/Ende Containerabfüllung (Abfüllung mit ca. 100 hL/h)
- Start/Ende Keg-Abfüllung (je nach Faßgröße 20-70 hL/h)
- Start/Ende Flaschenabfüllung (Abfüllung mit ca. 120 hL/h).

Diese Vorgänge waren von Bedeutung in Anbetracht des vergleichsweise niedrigen Volumenstroms bei den Versuchen von 5-10 hL/h. Die Folge waren Druckstöße von mehr oder weniger großem Ausmaß. Auch Hefestöße waren als Folge durchaus denkbar, ebenso wie Durchbrüche von FHM aus dem Filterkuchen in das Filtrat.

In diesem Zusammenhang spielte ebenfalls die bis zur Versuchsfiltration bereits aus einem ZKL gezogene Unfiltratmenge eine Rolle. Je mehr Unfiltrat aus dem ZKL entnommen war, umso weniger Trübungspartikel und Hefezellen befanden sich noch im Konus des ZKL. Am höchsten war die Unfiltrattrübung bei einem für eine Versuchsfiltration frisch angefangenen ZKL.

Die Filterkuchen erwiesen sich als sehr empfindlich gegenüber Druckstößen z.B. beim Umstellen zu Filtrationsbeginn oder am Filtrationsende, was den Durchschlag von Trübungen betrifft. Selbst mit viel Routine bei der Handhabung konnten Trübungsspitzen nicht vermieden werden. Diese Druckstöße hatten zur Folge, daß der Filterkuchen Trübungsstöße passieren ließ. Im Unterschied zur Kieselgurfiltration war dadurch allerdings kein vorzeitiges Verblocken zu beobachten. Um Druckschwankungen am Filtereinlauf zu vermeiden, müßte man vor dem Filter einen Puffertank aufstellen. Daraus würde auch ein geringeres Oszillieren des Durchflusses resultieren. Die Schwankungen im Durchfluß von ca. ± 0,25 hL/h wurden nicht als Problem empfunden, konnten aber dennoch bei der fehlenden Festigkeit des Zellulosefilterkuchens eine Rolle spielen.

In dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt auf die Trübungswerte des Bieres gelegt. Die Versuche mit Kieselsol, insbesondere mit Einsatz bei der laufenden Dosage, müßten weiter verfolgt, mit regenerierter Zellulose durchgeführt und das Filtrat auch auf die mikrobiologische Belastung (insbesondere Hefen) hin untersucht werden.

Das Hochrechnen von kleintechnischen auf großtechnische Anlagen ist stets mit Unwägbarkeiten verbunden. Einerseits sind die wichtigsten Voraussetzungen wie gleiches Unfiltrat inklusive zeitlich wie örtlich konstante Trübungszusammensetzung, Kuchenaufbau und Stützschichtwiderstand meist nicht gegeben. Andererseits können unterschiedliche Gefäßabmessungen zu veränderten Strömungsverhältnissen führen. Daher sind auch rechnerische Verfahren bestenfalls Näherungen und Versuche im Großmaßstab unumgänglich [40].

4.9.2 Technologische Ansatzpunkte für weitere Entwicklungen

Weiterführende Untersuchungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten positive Einflüsse von Kieselsol und PVPP als zusätzliche Filterhilfsmittel gezeigt werden. Der Einsatz von Kieselsol in der laufenden Dosage hatte eine schärfere Klärung bei kürzeren Standzeiten zur Folge. Bei PVPP war es gerade umgekehrt. Hier wurde eine weniger scharfe Klärung bei verlängerter Standzeit beobachtet. Die Untersuchung von Kombinationen aller drei Filterhilfsmittel könnte weitere Fortschritte bringen.

Der Einsatz von RHA konnte nicht im Pilotmaßstab erprobt werden. Da RHA nicht kompressibel aber sehr porös ist, erscheint die Untersuchung von Mischungen aus Zellulose und RHA sinnvoll.

Zunächst wären in jedem Fall die Auswirkungen der Regeneration auf Kieselsol und auf RHA zu ermitteln. Möglicherweise wäre auch ein alternatives Regenerationsverfahren zu erarbeiten.

Bierbereitung

Die Aufgabe der Filtration ist es, dem Bier die gewünschte Haltbarkeit und Glanzfeinheit zu geben bzw. unerwünschte Trübungen oder Trübungsteilchen zu entfernen. Der gesamte Herstellungsprozeß kann hier auf Verbesserungspotentiale untersucht werden. Schließlich hängen die zum Filter gelangende Partikelfracht und die Filtrierbarkeit des Bieres von der gesamten Technologie [36] [71] [115] [116] und von der Technik [29] [37] ab, beginnend auf dem Gerstenfeld [32]. Besonderen Einfluß haben Sudhaus [115] und Bierlagerung [31]. Nach wenigstens einwöchiger Kaltlagerung sind Hefen und andere Partikeln mit einem Durchmesser von 6 µm und darüber kaum mehr vertreten. Der Hauptteil der abzufiltrierenden Teilchen ist zwischen 0,4 und 4 µm groß. Es sind überwiegend Proteine. Die im Rahmen der Stabilisierung entfernten Kolloide sind noch kleiner, werden jedoch nicht abfiltriert, sondern adsorptiv abgetrennt [104].

Der gesamte Brauprozeß ist durchsetzt mit einer Folge von Fest/Flüssigtrennungen: Abläutern, Heißtrubentfernung, Kühltrubentfernung, Hefeernte, Gelägerabtrennung, Filtration und Stabilisierung. Bei jedem der vorgelagerten Trennschritte ist es denkbar, die eigentliche Bierfiltration zu entlasten. Jeder Schritt der Bierbereitung kann als Vorbereitung einer erfolgreichen Filtration gesehen werden, sowohl im Zusammenhang mit der Vermeidung ungünstiger Inhaltsstoffe, die zu Filtrationsschwierigkeiten führen können, als auch mit der frühzeitigen Ausscheidung von Trübungspartikeln [8] [90].

Für Brauereien ist es wirtschaftlich meist nicht interessant, für eine neue Filtertechnologie ihre gesamte Herstellung umstellen bzw. in Frage stellen. Hier geht es also um einfache, wirtschaftlich durchzuführende Maßnahmen. Technologische Eingriffe im Sinne der Begünstigung einer erfolgreichen Bierfiltration mittels Zellulosefasern, die über die im Rahmen dieser Arbeit erprobte Vorklärung mit

Kieselgel hinausgehen, sind also vor allem bei der Bierlagerung erfolgversprechend.

Modifizierte Zellulosen

Nicht modifizierte Zellulose, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde, besitzt ein für die Adsorption von Partikeln aus Bier ungünstiges negatives Zeta-Potential. Als Zeta-Potential wird das elektrokinetische Spannungsgefälle an der Phasengrenze zwischen fest und flüssig bezeichnet [47]. Es entsteht durch das Abscheren des diffusen Teils der elektrischen Doppelschicht, die einen geladenen Körper in einer polaren Flüssigkeit umgibt und die an sich die Ladungen kompensiert. Dabei wird Nettoladung transportiert und in der Scherebene ist ein Potential vorhanden, das Zeta-Potential [13] [83]. Mit zunehmendem pH nimmt das Zeta-Potential ab [88]. Zellulose wirkt durch ihr negatives Zeta-Potential wie ein schwacher Kationenaustauscher [70]. Ebenso wie die Zellulose sind die wesentlichen trübenden Bierinhaltsstoffe, also Mikroorganismen und andere organische Partikel, in wäßrigen Medien negativ geladen. Dies läßt eigentlich keine Adsorption erwarten. Stoffe mit positiver Oberflächenladung begünstigen durch elektrostatische Anziehung sowohl den Transport der Partikel an die Oberfläche des Adsorbens als auch das Festhalten. Man spricht von polarer Adsorption [83].

Es gibt Verfahren, die elektrokinetische Ladung der Zellulose von negativ nach positiv zu verändern. Man bedient sich beispielsweise der direkten Kationisierung, der Kationisierung durch radikalische Pfropfung oder man behandelt mechanisch bearbeitete Zellulose mit auskondensierten, lebensmittelechten kationischen Kunstharzen wie Polyamin/Epichlorhydrin- oder Melamin/Formaldehyd-Harzen [50] [51]. Matzmorr und Werner zeigten anhand von Strömungsstrommessungen, daß dadurch das Adsorptionsvermögen der Zellulose gegenüber negativ geladenen Substanzen vervielfacht wird [83]. Bei modifizierten Zellulosen ist die Adsorption allerdings scher- und leitwertabhängig [48]. In den achtziger Jahren wurden solche Produkte – auch im Verbund mit Kieselgur und Perlit – als Asbestersatz entwickelt. Eine Regeneration war nicht vorgesehen [127].

Für Filterschichten stehen fibrillierte Produkte mit positivem Zeta-Potential und somit günstigen Adsorptionseigenschaften seit über 25 Jahren zur Verfügung [102]. Bei der Membranfiltration wird bereits mit regenerierbarem Zeta-Potential gearbeitet [73]. Im Rahmen dieses Projekts standen solche Fasern noch nicht zur Verfügung. Ähnliches kann aber möglicherweise für die Anschwemmfiltration mittels Zellulose erarbeitet werden.

4.10 Ökonomische, ökologische und normative Einordnung der Verfahren

4.10.1 Ökonomische Bilanz unter besonderer Berücksichtigung kleiner und mittelständischer Betriebe

Wird 2011 veröffentlicht.

4.10.2 Ökologische Bewertung

Kompostierung von Zelluloseschlamm

Wird 2011 veröffentlicht.

4.10.3 Normative Einordnung: Reinheitsgebot

Wird 2011 veröffentlicht.

4.10.4 Kompatibilität mit der Herstellung von Ökobier

Wird 2011 veröffentlicht.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Hauptziel des Projekts war, die Entwicklung einer kieselgurfreien Alternative zur Membranfiltration für kleine und mittlere Brauereien zu ermöglichen. Die durch Gesundheitsrisiko und Entsorgungskosten in Mißkredit geratene Kieselgur sollte durch ein Filterhilfsmittel auf Zellulosebasis ersetzt werden. Der Ablauf der Filtration sollte vergleichbar sein zur Kieselgurfiltration, um vorhandene Anlagen weiternutzen, die gewohnte einfache Handhabung und einen leichten Sortenwechsel beibehalten zu können, damit auch der Mittelstand mit großem Sortenspektrum eine wirtschaftliche und nachhaltige Alternative zur Querstrommembranfiltration erhalte.

Zellulose spielte in der Bierfiltration von deren industriellem Beginn an eine dominante Rolle, bis sie durch Kieselgur weitgehend verdrängt wurde. Sie ist ein nachwachsender, nahezu unerschöpflicher Rohstoff. Die für die Getränkeindustrie relevanten Zellulosefasern werden aus Buchenholz gewonnen, da diese in hochreiner und aufbereiteter Form geschmacksneutral sind. Sie werden als Zellmehle unterschiedlicher Faserlängen oder in fibrillierter Form angeboten, die sich zum Anschwemmen eignen. Wegen ihrer teilweisen Löslichkeit in Wasser wie in verdünnter Lauge müssen diese Produkte vor ihrem ersten Einsatz mit verdünnter Lauge aktiviert werden, ein Prozeß der weitgehend der Regeneration entspricht, wie sie von PVPP bekannt ist und auch bei Zellulose angewandt werden kann.

Aufbauend auf früheren Arbeiten wurden im Labor zunächst Filterhilfsmitteleigenschaften wie mittlere Partikelgröße, spezifische Oberfläche und Permeabilität für kurze, lange und fibrillierte, am Markt erhältliche Zellulosefaserprodukte sowie für mögliche Hilfsstoffe wie Kieselsol, PVPP und Reishülsenasche als Grundlagen untersucht.

Eine Labormethode mit einer Filtertube wurde zur Einschätzung der Adsorptionskapazität erarbeitet und anhand aktivierter und einmal regenerierter Zellulose erprobt. Der hohe Grad der Vereinfachung ließ hier keine direkten Analogien zu. Vor allem bei regenerierten Fasern schien die Tauglichkeit sehr eingeschränkt. Die Anwendung auf aktivierte Fasern zeigte, daß die Adsorptionswirkung alleine für eine weitgehende Bierklärung nicht ausreichte, sondern eine entsprechende Raumsiebwirkung erforderlich war.

Hier setzte die Analyse der Verwendbarkeit der in der Literatur beschriebenen Filterhilfsmittel- und Filtrierbarkeitstests zur systematischen Filterhilfsmittelbewertung an. Der Filtrierbarkeitstest nach RAIBLE zeigte günstige Voraussetzungen und wurde anhand der Ergebnisse von Vorversuchen apparativ und operativ für diesen Zweck angepaßt. Anhand der mit diesen neuen Vorgaben durchgeführten Filterhilfsmitteluntersuchungen zeigte der angepaßte Raible-Test Eignung als günstige und einfache Alternative zu Pilotversuchen zur Ermittlung von Tendenzen bei der Variation von Filterhilfsmittelzusammensetzungen bezüglich der zu erwartenden Filtrattrübung.

Für Versuchsfiltrationen im Pilotmaßstab standen zwei Anlagen zur Verfügung: ein Horizontalfilter ohne bewegte Einbauten und ein Kerzenfilter. Ein Filtrierverfahren für beide Filteranlagen, mit Zellulosefasern als Filterhilfsmittel, einschließlich Filterreinigung und Filterhilfsmittelregeneration wurde erarbeitet bzw. adaptiert, beschrieben und in über 100 Filtrierversuchen angewendet und untersucht. Das Verfahren an sich wäre auf jedem gängigen Anschwemmfilter einsetzbar, der über genügend Raum zur Kuchenbildung und die zur Aufbewahrung und Aufbereitung der Filterhilfsmittelsuspension erforderlichen Gefäße verfügt.

Bei einer Leistung von 5 hL/(m^2·h) war bei Unfiltrattrübungswerten von ca. 40 EBC mit dieser Verfahrensweise eine Standzeit von über 6 h möglich. Die Standzeit wurde begrenzt durch einen exponentiellen Druckdifferenzanstieg, der infolge der Kompressibilität des Filterhilfsmittels einer quasi linearen Anstiegsphase folgte. Die Trübungswerte des Filtrats waren seitlich gemessen mit < 1,0 EBC akzeptabel, während die Vorwärtsstreuung, hier im 25°-Meßwinkel ermittelt, stets > 1,5 EBC und damit deutlich zu hoch für glanzfeines Bier war. Dies änderte auch ein nachgeschalteter Trapfilter nicht. Im Verlauf der Filtration stieg die Trübung zunächst jeweils steil auf ein Maximum an und nahm dann kontinuierlich mit der zunehmenden Verdichtung des Filterkuchens ab.

Die Untersuchung von Parametervariationen erbrachte folgende Ergebnisse, denen wegen der infolge des hohen Versuchsaufwandes kleinen Anzahl der Wiederholungen und der im laufenden Betrieb der Versuchsbrauerei nicht immer konstant zu haltenden Bedingungen allerdings die statistische Absicherung fehlt. Höheres spezifisches Filtratvolumen erhöhte die Trübung im Auslauf. Die Regelung der Produktpumpe auf konstanten Druck mit teilweisem Kreislauf anstatt auf konstanten Durchsatz führte ebenfalls zu erhöhter Filtrattrübung. Die Erhöhung der laufenden Dosage konnte zwar die Auslauftrübung senken, aber nicht ohne entsprechende Einbußen bei der Standzeit.

Druckstöße ließen zwar Trübungsspitzen in das Filtrat gelangen, führten aber zu keinen vorzeitigen Filtrationsabbrüchen und verkürzten die Standzeit nicht. Zwischenzeitlicher Kreislaufbetrieb senkte vorübergehend die Filtrattrübung. Nach Wiederaufnahme der Filtration stellte sich deren voriges Niveau wieder ein.

Das Filterhilfsmittel war vollständig regenerierbar. Die mehrfache Regeneration der Zellulosefilterhilfsmittel führte zu einer schärferen Filtration, die mit einer schneller ansteigenden Druckdifferenz einherging. Dadurch war die Standzeit wiederum verkürzt. Die Filtration konnte durch Einsatz von Kieselsol in der Bierbereitung, vor allem bei der Lagerung, entlastet werden. Die Verwendung von Kieselsol als zusätzliches Filterhilfsmittel wurde erstmals erprobt. Eine Zugabe von 6 g/hL Kieselsol zur laufenden Dosage führte zu deutlich schärferer Filtration bei verkürzter Standzeit, während PVPP hier gegenteiliges Wirkung zeigte.

Die filtrierten Biere waren sensorisch kieselgurfiltrierten Vergleichsbieren gleichwertig. Die Analysen nach chemischen und ernährungsphysiologischen Kriterien zeigten wenige Unterschiede. Im Zellulosefiltrat waren anders als bei Kieselgur keine erhöhten Metallionenkonzentrationen zu finden, die vor allem die Geschmacksstabilität beeinträchtigen. Der Gehalt an Natriumionen war indessen als Folge des Aktivierungs- bzw. Regenerationsprozeßes um ca. 2 mg/L erhöht. Dies wurde als nicht relevant eingeschätzt. Die zusätzliche Verwendung von Kieselsol führte zu keiner meßbaren Änderung.

Auf dem beschriebenen Stand wäre das Verfahren der Zellulosefiltration kostendeckend, wenn eine fortwährende Regeneration des Filterhilfsmittels mit maximal 1,5 % Masseverlust und -ersatz pro Zyklus im industriellen Maßstab stattfände. Die ökologische Bewertung fällt angesichts nachwachsenden Rohstoffs, dessen Wiederverwendung und umweltfreundlicher Entsorgungsmöglichkeiten positiv aus. Die Technologie ist konform mit dem Deutschen Reinheitsgebot und mit nationalen, internationalen und den meisten verbandsinternen Richtlinien zur Biobierherstellung. Es gibt allerdings auch Verbandsrichtlinien, die Zellulose als Filterhilfsmittel nicht zulassen. Der ebenfalls reinheitsgebotskonforme Einsatz von Kieselsol ist indessen bei fast allen Bioverbänden unzulässig.

Die beschriebene Technologie ist wegen der nicht ausreichenden Klärschärfe auf diesem Stand nicht marktreif. Ansätze für weitere Untersuchungen wurden anhand der Benennung aufgetretener Probleme, der noch nicht untersuchten Varianten einschließlich der Verwendung von Reishülsenasche und der Möglichkeiten der Faserentwicklung aufgezeigt.

6 Anhang

Anhang A: Bedienfeld und Schema des gesamten Aufbaus des Pilothorizontalfilters

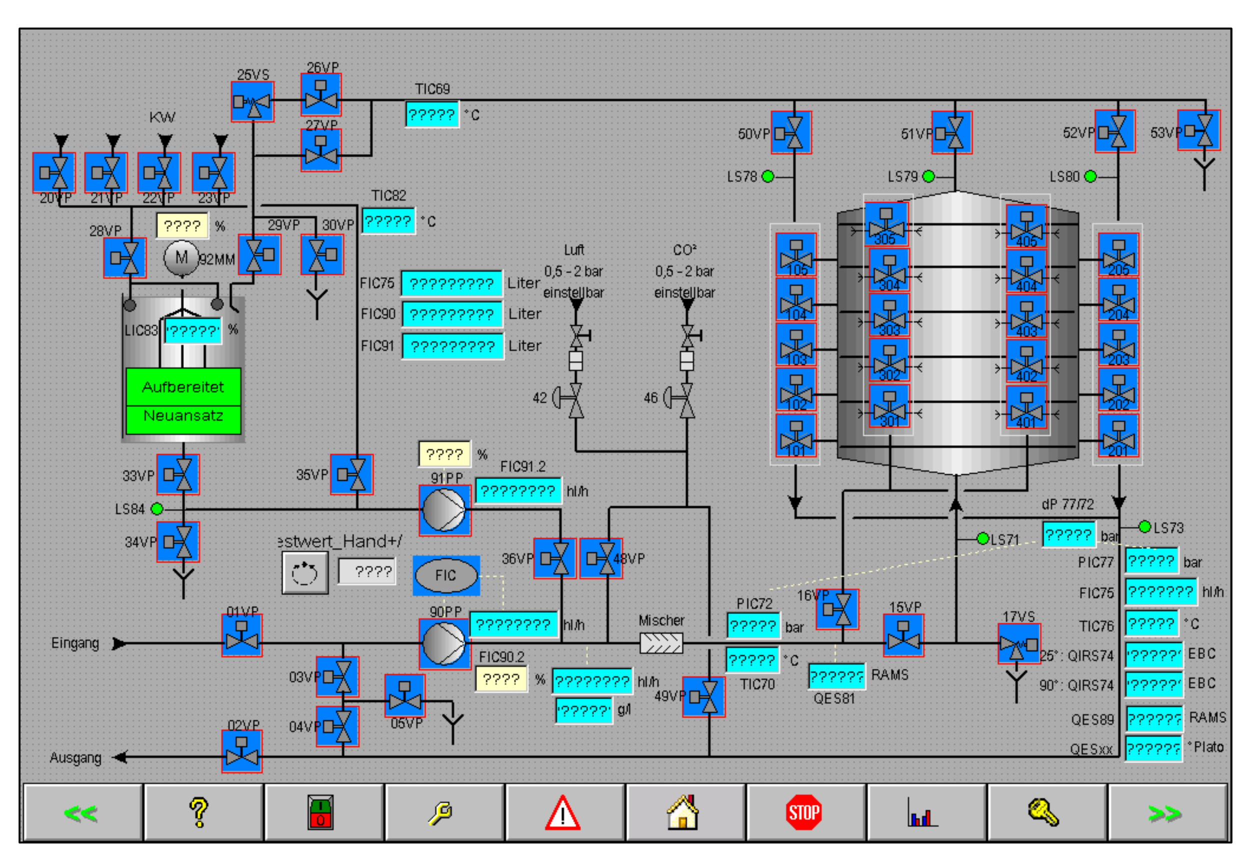


Abb. A.1: Bedienfeld des Pilothorizontalfilters

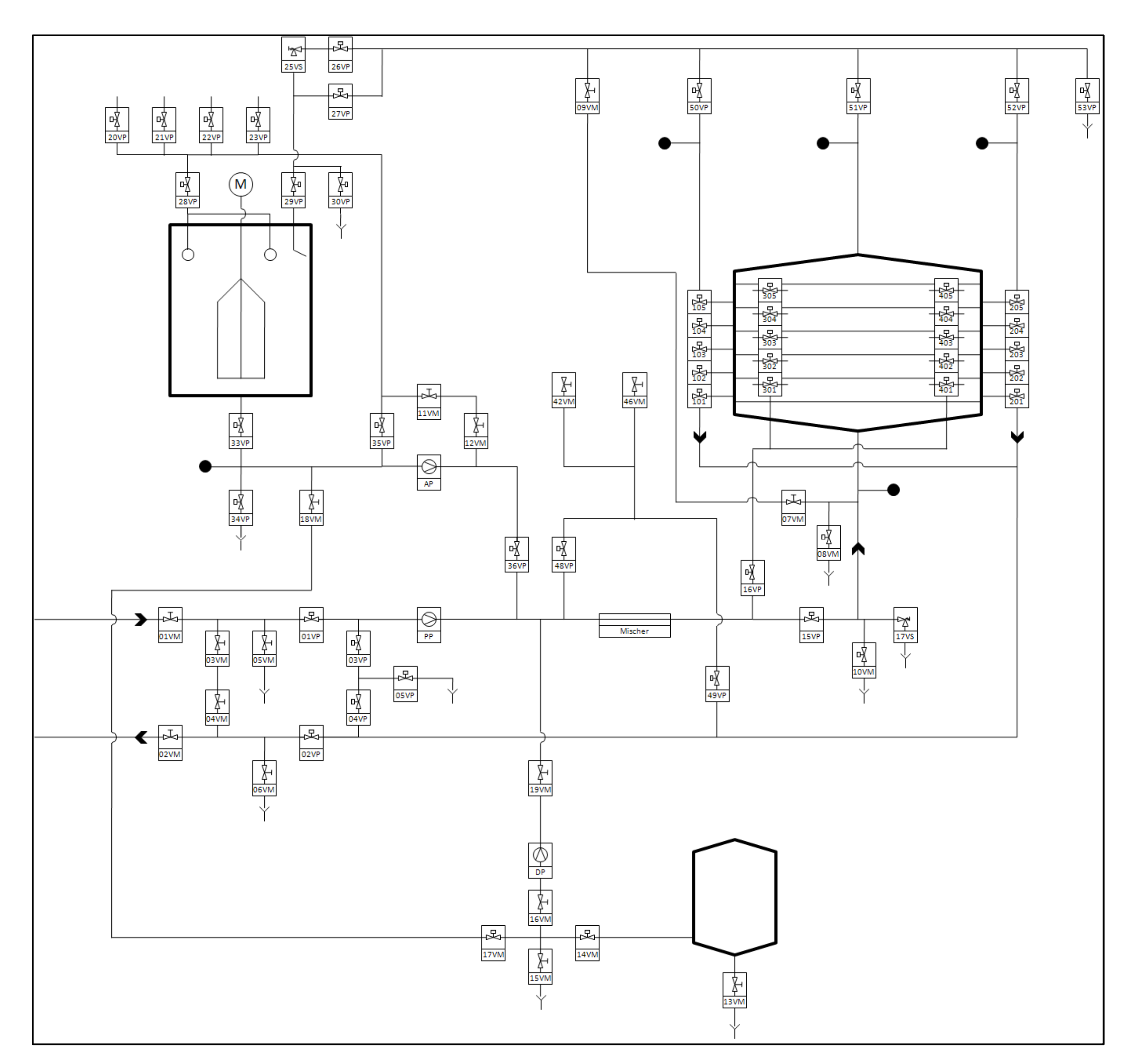


Abb. A.2: Schematische Darstellung der gesamten Pilothorizontalfilteranlage

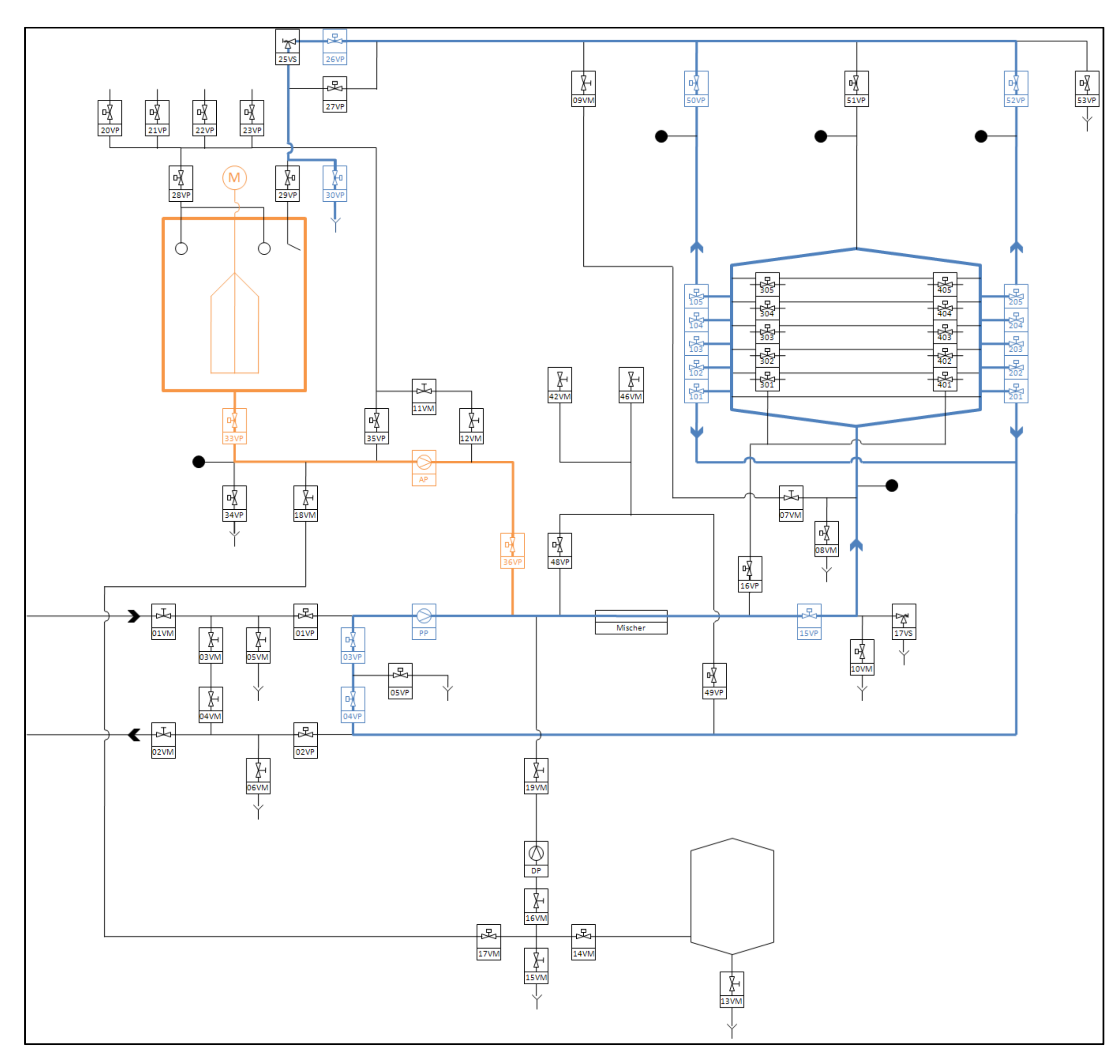


Abb. A.3: Schematische Darstellung der Voranschwemmung

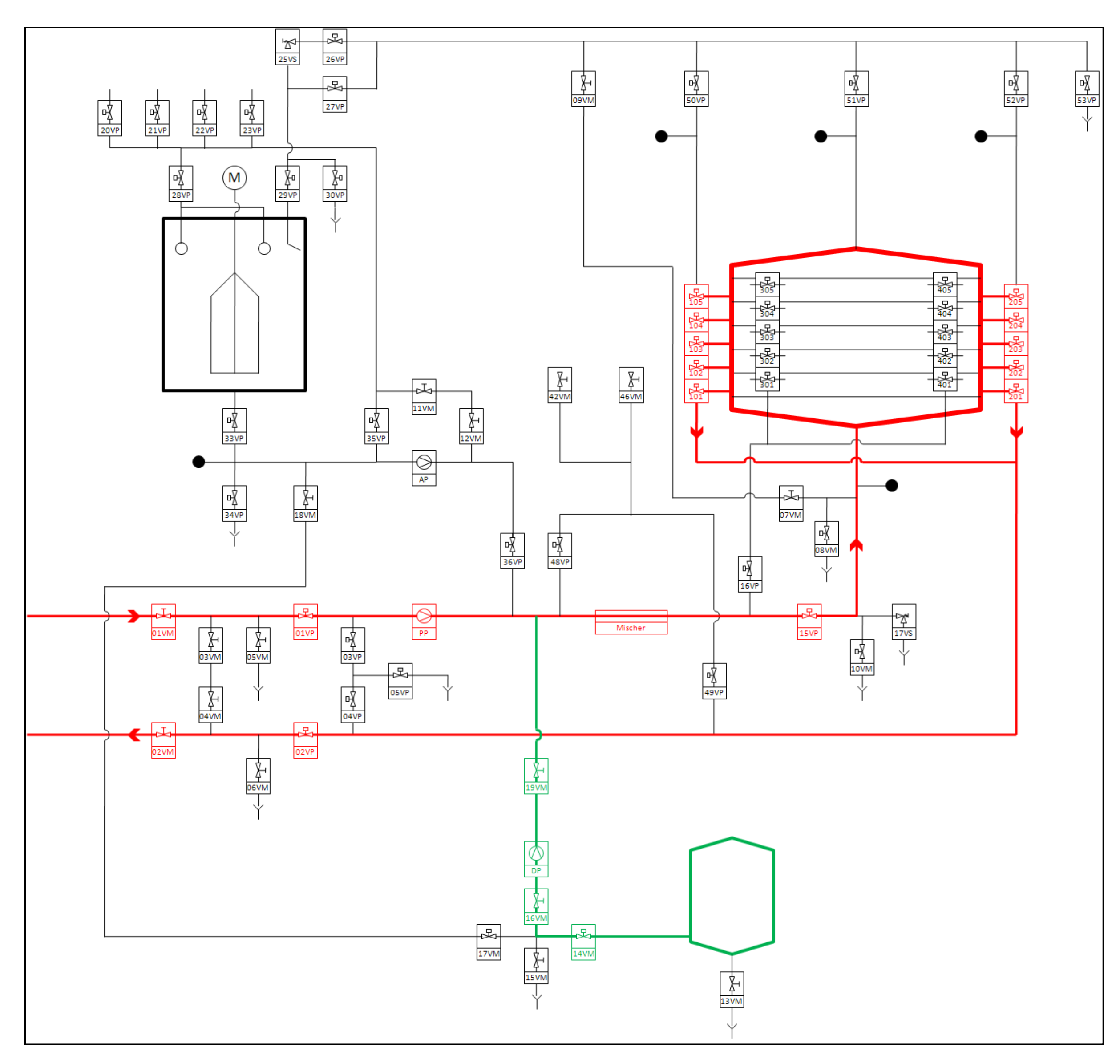


Abb. A.4: Schematische Darstellung der laufenden Filtration

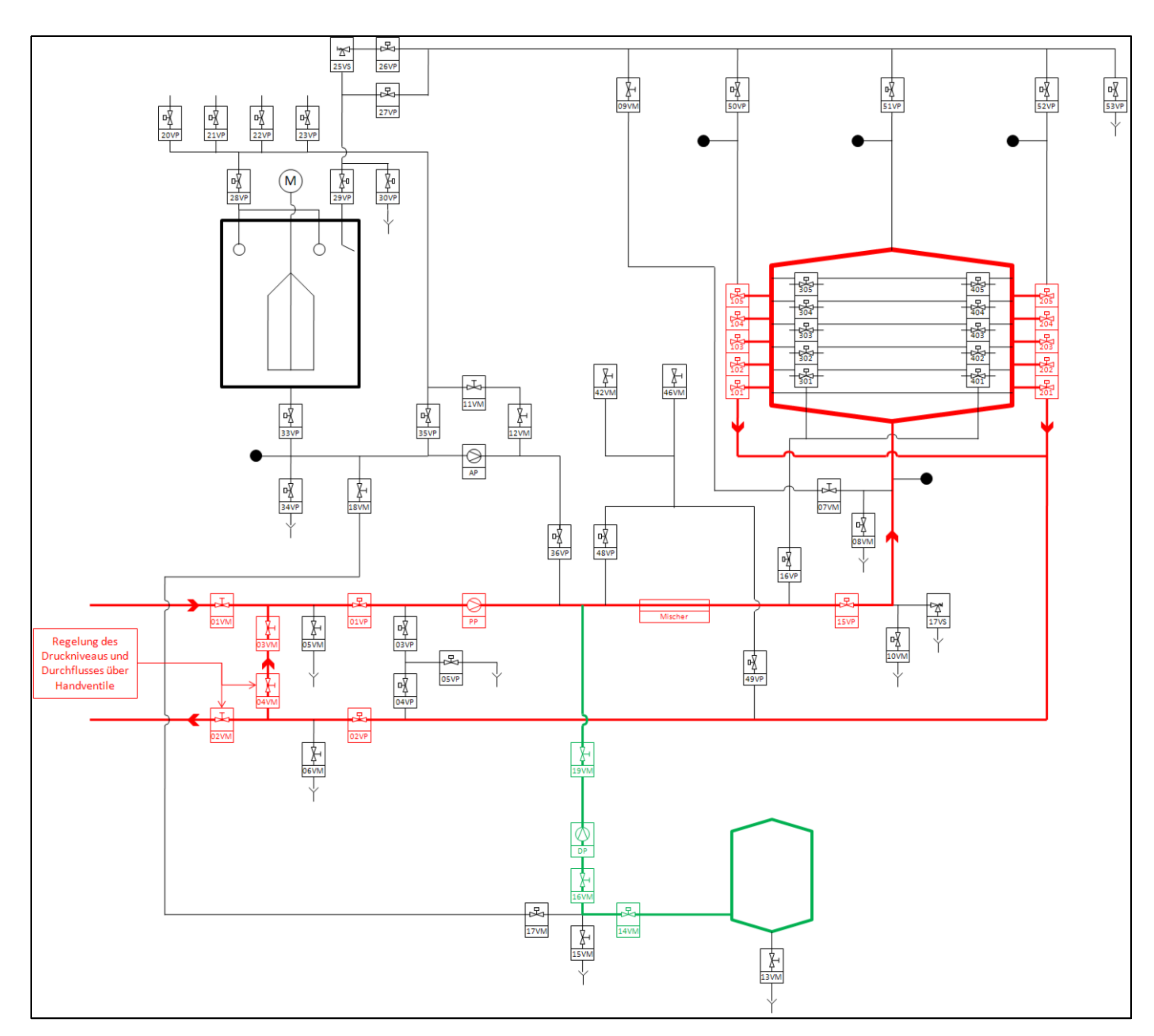


Abb. A.5: Schematische Darstellung der laufenden isobaren Filtration

Anhang B: Beispielhaftes Protokoll der wichtigsten Arbeitsschritte am Pilothorizontalfilter

Versuchsfiltration Aktienbrauerei Kaufbeuren

Datum:	06.10.2009
Versuchsnr. Filtr.	V_K90
Versuchsnr. Vorber.	V_K91
FHM:	MIX 1u (akt.)
Voranschwemmung:	1,5kg/m²
Dosage:	150g/hl

Kommentar:

Brauversuch AEB
Vergleichsbier, unbeh.

06:30	TS-Probe (Einwaage: 10,346g)
06:44	Wasser abziehen
06:47	Filter entlüften
06:56	Differenzdrucktest
	0,36bar Druckdifferenz beide Platten
	0,30bar Druckdifferenz Platte 1
	0,31bar Druckdifferenz Platte 2
07:02	Vorbereitung Dämpfen
07:20	Start Dämpfen
07:23	TS-Probe: 1,48%R
07:25	FHM umpumpen
07:37	Füllstand DG: 150l
	Füllstand SG: 52,92%
07:50	FHM anschwemmen
07:51	Ende Dämpfen
07:57	Filter Kreislauf
08:08	DAW vorschießen lassen
08:17	KW mit DAW verdrängen
08:21	Vorbereitung Lagerkeller
08:30	Filter Kreislauf
08:30	Bier (aus ZKL 2 vom 15.09.09) am Verschneidbock vorschießen lassen
08:38	Bier (aus ZKL 2) am Filter vorschießen lassen
	Einlauftrübung bis 400EBC, 4,6hl Bier auf LT vorschießen lassen
08:54	**Bier auf Filter, Start Filtration, Einlauftrübung: 129EBC, 11,94°P**
	Dosage 150g/hl, Dosagepumpe 10,0Hz
08:55	Einlauftrübung: 128-130EBC
08:57	Auslauftrübung: 25° 0,032, 90° 0,026
09:02	Auslauftrübung: 25° 1,675, 90° 0,459, Druckdifferenz 0,03bar
08:57	Einlauftrübung: 124-126EBC
09:06	Bier auf DT, Einlauftrübung: 142EBC, Einlauf 11,86°P, Auslauf 8,82°P
09:11	Einlauftrübung: 212EBC, Einlauf 11,87°P, Auslauf 10,38°P
09:13	Einlauftrübung: 240EBC
09:17	Einlauftrübung: 272EBC, Einlauf 11,88°P, Auslauf 11,01°P
09:22	Einlauftrübung: 174EBC, Einlauf 11,86°P, Auslauf 11,35°P
09:26	Einlauftrübung: 152EBC
09:30	Einlauftrübung: 137EBC, Einlauf 11,86°P, Auslauf 11,52°P
09:41	Einlauftrübung: 133EBC
09:59	Einlauftrübung: 131EBC, Einlauf 11,86°P, Auslauf 11,62°P
10:10	Einlauftrübung: 130EBC
10:51	Einlauftrübung: 132EBC, Einlauf 11,85°P, Auslauf 11,63°P
11:00	FHM im DG mit KW vom Rand gespült, Dosagepumpe auf 10,5Hz
11:20	Einlauftrübung: 132EBC, Einlauf 11,86°P, Auslauf 11,60°P
11:38	FHM im DG mit KW aufgeschlämmt, Dosagepumpe auf 11,0Hz
11:38	Einlauftrübung: 134EBC, Einlauf 11,86°P, Auslauf 11,60°P
11:44	Einlauftrübung: 135EBC, Einlauf 11,86°P, Auslauf 11,59°P
11:48	Wechsel auf DAW
11:53	Dosagepumpe aus
12:01	**Ende Filtration (31hl)**
11:57	Reduzierung auf 8hl/h
12:46	FHM auf Gully austragen
13:44	FHM aktivieren
14:47	Ende aktivieren
14:55	FHM anschwemmen
15:19	FHM laugefrei spülen
15:47	FHM austragen
15:57	Füllstand SG: 54,28%
15:55	TS-Probe, Sedimentation

Abb. B.1: Beispielhaftes Protokoll für einen Versuch am Pilothorizontalfilter

Anhang C: Arbeitsablauf am Pilothorizontalfilter (A = 2 m²)

CIP-Reinigung

- Brauerei-CIP-Kreislauf aufbauen
- Filterventile wie bei Filtration schalten, Vorlauf ist Unfiltrateinlauf, Rücklauf ist Filtratauslauf
- CIP-Programm starten
- sämtliche Filterleitungen mit allen Medien spülen
- Stapelgefäß und Dosagegefäß mit jeweiligem Medium etwas befüllen und wieder entleeren
- ganzes System gut mit Wasser spülen
- Filter unter Wasser und unter Druck stehen lassen

Filtrat-/Unfiltrat-Schläuche reinigen/dämpfen

FHM aktivieren

- Stapelgefäß mit Kaltwasser füllen
- Sprühköpfe im Stapelgefäß abschrauben, Rührwerk anschalten
- Natronlauge und FHM zugeben
- Kreislauf zum Lösen der FHM fahren
- nach 30 min Rührwerk und Innenwand des Stapelgefäßes mit Kaltwasser abspülen
- nach 60 min vollständige Lösung der FHM überprüfen
- Kreislauf beenden
- Leitungen spülen
- Sprühköpfe im Stapelgefäß anschrauben
- Innenwand des Stapelgefäßes spülen

aktiviertes FHM auf den Filter anschwemmen

- Filter über die Produktpumpe (3 % Leistung) im Kreislauf fahren
- Anschwemmung über die Anschwemmpumpe (70-80 %) starten
- gesamte Menge FHM anschwemmen
- Anschwemmung beenden
- Leitungen spülen
- Stapelgefäß spülen
- Zählerstände des Durchfluß-Meßgerätes am Filter auf Null setzen
- FHM mit Kaltwasser laugefrei spülen

aktiviertes und angeschwemmtes FHM in das Stapelgefäß austragen

- zusätzliches Wassergefäß mit Kaltwasser füllen (höherer Wasserdruck als aus der Leitung) und auf ca. 1,5-2,0 bar vorspannen
- Rührwerk im Stapelgefäß anschalten
- Wasser mit hohem Volumenstrom über die Düsen in den Filter bringen
- Filter mit Luft leerdrücken
- Wasser mit hohem Volumenstrom über die Düsen in den Filter bringen
- Filter mit Luft leerdrücken
- überprüfen, daß keine FHM-Brocken mehr im Filter sind, ansonsten Vorgang wiederholen
- Filter mit Kaltwasser füllen und mit Luft leerdrücken
- Vorgang so lange wiederholen, bis Filter faserfrei

- Leitungen spülen
- FHM-Probe am Stapelgefäß nehmen, Trockensubstanz bestimmen
- Rührwerk am Stapelgefäß ausschalten, Füllstand protokollieren

FHM sedimentieren lassen

Wasser über dem FHM abziehen

FHM in das Dosagegefäß umpumpen

- FHM komplett über die Anschwemmpumpe (60-70 % Leistung) mittels Schlauch in das Dosagegefäß umpumpen
- Leitungen spülen
- Rührwerk am Stapelgefäß aus- und am Dosagegefäß einschalten
- Stapelgefäß spülen
- Füllstand des Dosagegefäßes protokollieren
- aus der Trockensubstanz und dem Füllstand das benötigte Volumen für die Voranschwemmung und die Einstellung der Dosagepumpe für die laufende Dosage berechnen

Filter entlüften

- Filter mit Kaltwasser füllen
- Filtratleitung entlüften
- Filter über die Produktpumpe (60 % Leistung) im Kreislauf fahren
- Filter entlüften

Druckdifferenz-Test durchführen

- Filter muß mit Kaltwasser gefüllt sein
- Filter über die Produktpumpe (3 % Leistung, 60 hL/h) im Kreislauf fahren
- Auslauf-Druck auf 1,5 bis 2,0 bar einregeln
- Druckdifferenz protokollieren
- Produktpumpe auf 30 hL/h absenken und Ventilreihe der Platte 2 schließen
- Druckdifferenz der Platte 1 protokollieren
- Ventilreihe der Platte 2 öffnen und Ventilreihe der Platte 1 schließen
- Druckdifferenz der Platte 2 protokollieren

Voranschwemmung

- FHM befindet sich aktiviert, laugefrei und homogen im Dosagegefäß
- Filter über die Produktpumpe (3 % Leistung, 20 hL/h) im Kreislauf fahren
- Voranschwemmung über die Anschwemmpumpe (70-80 %) starten
- benötigtes Volumen durch Auffangen der verdrängten Wassermenge am Gully auslitern
- Voranschwemmung beenden
- Filter weiter über die Produktpumpe (20 hL/h) für mindestens 10 min im Kreislauf fahren
- Leitungen spülen

Filtrieren

- Filtrattank mit CO_2 auf 0,6-0,8 bar vorspannen
- entgastes Wasser vor dem Filter vorschießen lassen
- Kreislauf am Filter beenden
- Zählerstände des Durchfluß-Meßgerätes am Filter auf Null setzen
- Kaltwasser mit entgastem Wasser verdrängen (ca. 300 L)
- anschließend Filter wieder über die Produktpumpe (10 hL/h) im Kreislauf fahren

- Bier am Verschneidbock und vor dem Filter vorschießen lassen
- Unfiltrattrübung sollte kleiner als 100 EBC sein
- Bier auf Filter bringen, wenn Stammwürze am Einlauf > 8 °Plato ist
- Kreislauf beenden, Zählerstände des Durchfluß-Meßgerätes am Filter auf Null setzen
- Produktpumpe anschalten (3 % Leistung, 10 hL/h) und zunächst Gully am Auslauf öffnen
- Dosagepumpe anschalten und einstellen
- Druck und Durchfluß beobachten und ggf. über manuelle Auslaufklappe nachregeln
- Bier auf den Filtrattank bringen, wenn Stammwürze am Auslauf > 8 °Plato
- entgastes Wasser auf den Filter bringen, wenn Filtration beendet werden soll
- Dosagepumpe ausschalten, wenn Stammwürze am Einlauf < 8 °Plato
- Filtration beenden, wenn Stammwürze am Auslauf < 8 °Plato

FHM regenerieren

- FHM auf dem Filter mit Kaltwasser spülen, bis Stammwürze am Auslauf < 1 °Plato
- FHM mit Heißwasser (ca. 45 °C) bis zur Schaumfreiheit spülen
- FHM in das Stapelgefäß austragen (s.o.)
- Rührwerk im Stapelgefäß anschalten
- Natronlauge zugeben und für mindestens 60 min rühren
- FHM sedimentieren lassen
- Lauge über dem FHM abziehen
- Rührwerk im Stapelgefäß anschalten
- FHM mit Phosphorsäure neutralisieren
- FHM auf den Filter anschwemmen (s.o.)
- FHM mit 30 hL/h mit 6 hL Kaltwasser spülen (s.o.)
- FHM in das Stapelgefäß austragen
- Rührwerk im Stapelgefäß anschalten
- FHM-Probe am Stapelgefäß nehmen, Trockensubstanz bestimmen
- Rührwerk am Stapelgefäß ausschalten, Füllstand protokollieren
- FHM sedimentieren lassen

Trenddatei verarbeiten

Anhang D: Arbeitsablauf am Pilotkerzenfilter [69]

CIP-Reinigung

- Brauerei-CIP-Kreislauf aufbauen
- Filterventile wie bei Filtration schalten, Vorlauf ist Unfiltrateinlauf, Rücklauf ist Filtratauslauf
- CIP-Programm starten
- sämtliche Filterleitungen mit allen Medien spülen
- Dosagegefäß mit jeweiligen Medien etwas befüllen, Dosagepumpe anschalten, darauf achten, daß das Dosagegefäß nicht leergefahren wird
- ganzes System gut mit Wasser spülen
- Filter unter Wasser stehen lassen

Wasser mit CO_2 verdrängen

- CO_2 und Auslaufdruck-Meßgerät an Filter anschließen und diesen über Leitung unter Druck setzen
- unteres oder seitliches Konusventil öffnen
- Wasser komplett aus dem Filter verdrängen, Druck ablassen

Entlüften mit entgastem Wasser

- Unfiltrateinlauf am Filter ist geschlossen
- im Drucktankkeller entgastes Wasser anschließen und Ventile öffnen
- Unfiltratventil öffnen, Filter mit entgastem Wasser befüllen, dabei alle Entlüftungsventile öffnen
- alle Entlüftungsleitungen blasenfrei spülen
- Produktpumpe einschalten (35 % Leistung)
- erneut alle Leitungen entlüften
- Auslaufventil der Anschwemmpumpe öffnen, entgastes Wasser in Dosagegefäß drücken bis Leitung luftfrei, Dosagegefäß bei Bedarf mit entgastem Wasser befüllen
- Filtratschlauch zum Drucktank entlüften

Dosage anrühren

- Filterhilfsmittel abwiegen
- Dosagebehälter mit entgastem Wasser befüllen, Rührwerk einschalten, Filterhilfsmittel möglichst klumpenfrei einrühren
- Dosagegefäß bis auf gewünschte Höhe auffüllen
- prüfen ob Ein- und Auslauf der Dosagepumpe geöffnet
- wenn möglich Anschwemmleitung mit DAW entlüften

Anschwemmen

- Filter auf Kreislauf schalten
- Unfiltratventil (Filtereinlauf) schließen
- Produktpumpe ist eingeschaltet
- Anschwemmpumpe einschalten, dann Ventil an deren Druckseite voll öffnen
- Entlüftungsventil leicht öffnen (Sollzeit der Anschwemmung: ca. 5 min)
- zur Anschwemmung gewünschte Menge in den Filter fahren
  (Kontrolle über Niveau des Dosagegefäßes oder mit Hilfe von Meßbechern am Entlüftungsventil; letzteres ist genauer und erlaubt ein schnelles Schließen des Entlüftungsventils, sobald die Menge im Filter ist)

- Entlüftungsventil schließen
- Auslaufventil Anschwemmpumpe schließen, Anschwemmpumpe abschalten

Kreislaufbetrieb zum Kuchenaufbau

- Filter so lange im Kreislauf fahren, bis Trübung niedrig ist (im Bereich von 0,3 EBC)
- je nach Filterhilfsmittel(-mischung) kann dies 10-30 min dauern
- sobald der Filterhilfsmittel-Kuchen aufgebaut und die Trübung akzeptabel ist, Produktpumpe stufenweise nach unten regeln (in 2 %-Schritten) und Durchfluß auf ca. 10 hL/h einstellen
- Bier am Verschneidbock vorschießen lassen

Entgastes Wasser mit Bier verdrängen

- am Verschneidbock ist Bierventil geöffnet, Filtereinlauf ist geschlossen
- vor dem Filter über T-Stück Bier vorschießen lassen
- Filtereinlauf öffnen
- Entlüftungsventil öffnen und entgastes Wasser mit Bier in den Gully verdrängen; dazu Kreislaufventil schließen, Filtratauslauf am Trapfilter schließen, Ventil an horizontaler Leitung langsam und nur wenig öffnen (auf Durchfluß und Auslaufdruck achten und etwa konstant halten) und über Gullyventil in Gully fahren

Filtration

- sobald Bier am Filtratauslauf keine allzu große Vermischung mit Wasser mehr aufweist (> 8% °Plato), kann unter Beachtung des Durchflusses und des Auslaufdruckes (> Sättigungsdruck des Bieres) auf den Tank umgestellt werden
- nach Umstellung sofort Dosagepumpe einschalten, Spülung der Dosagepumpe einschalten
- alle Parameter kontrollieren und regelmäßig aufschreiben
- Filtratauslauf verkosten
- eventuell biologische Probe nehmen
- Gär- und Lager- bzw. Drucktankkeller regelmäßig überprüfen Bier mit entgastem Wasser verdrängen
- Wasserventil im Drucktankkeller öffnen
- Bierventil bzw. Verschneidbock schließen
- eventuell DAW vorschießen lassen
- Wasser mit Bier aus dem System verdrängen (Dauer: ca. 15 min)
- sobald Wasser-/Biergemisch am Auslauf ankommt, umstellen auf Gully, Filtratleitung schließen, FHM-Kuchen spülen und regenerieren
- von entgastem Wasser auf normales Wasser umstellen
- in Gully spülen bis Trübung sinkt bzw. Trübung im Schauglas weg ist (ca. 10-15 min)

Regeneration

- mit Warmwasser spülen (ca. 50 °C, 10 min),
- mit Heißwasser spülen (> 70 °C mindestens 10 min, Pumpe auf > 20 hL/h)
- eventuelle Reste aus Dosagegefäß in den Filter fahren
- Dosagegefäß säubern, dann mit ca. 20 L Heißwasser füllen
- ca. 6 L Lauge ins Dosagegefäß geben
- Filter auf Kreislauf schalten, Filtereinlauf schließen, Lauge über Anschwemmpumpe in den Filter drücken, Gully öffnen bis Lauge im Filter (dabei keine Luft einbringen)
- Lauge im Kreislauf fahren (ca. 30 min)

- Lauge mit Heißwasser aus Filter verdrängen, Filtereinlauf öffnen, Gully langsam öffnen
- Dosagebehälter erneut mit Heißwasser befüllen, 6 L Lauge dazugeben
- zweiter Laugekreislauf (s. o.)
- Lauge mit Heißwasser aus Filter in Gully verdrängen (ca. 10-15 min)
- Kaltwasser fahren, Filter abkühlen, dabei Entlüftungsleitungen der Filtratseite spülen (ca. 10-15 min)
- auf pH-Neutralität prüfen

Filterhilfsmittel-Kuchen austragen

- Filter befindet sich im Kreislauf
- Gullyventil schließen, Filter mit voll geöffnetem CO_2-Ventil über Wandspülung unter Druck setzen
- über links angebrachte Entlüftungsleitung Wasser aus Filter verdrängen
- Produktpumpe abschalten, sobald Wasser aus der Entlüftungsleitung austritt
- sobald Wasserspiegel am unteren Schauglas ankommt, unteres Konusventil öffnen
- Ventil solange geöffnet halten, bis Wasser vollständig aus dem Filter entfernt ist; fällt Filterhilfsmittel von den Kerzen ab, muß das Ventil sofort geschlossen werden
- wenn Wasser aus dem Filter entfernt ist, Druck über ein Entlüftungsventil ablassen
- Kerzen mit Wasser über Filtratleitung rückwärts spülen, damit Filterhilfsmittel-Kuchen abfällt, ganz kurz CO_2 öffnen
- über Austragventil am Konus das FHM in einen Behälter austragen
- Austragventil schließen, Wandung kurz spülen, erneut austragen

Filter spülen

- Druck vollständig entweichen lassen
- unteres Konusventil öffnen
- Filtratleitung öffnen und Kerzen rückwärts spülen, CO_2 öffnen (für ca. 5 s), um Reste des Filterhilfsmittels in den Kerzenspalten zu entfernen; diesen Vorgang 10-12 mal wiederholen
- Kerzen auf Sauberkeit überprüfen
- sämtliche Leitungen abwechselnd mit Wasser spülen
- nach Spülungen Filter mit Wasser befüllen

Anhang E: Laborfilter zur Wasserwert-Bestimmung

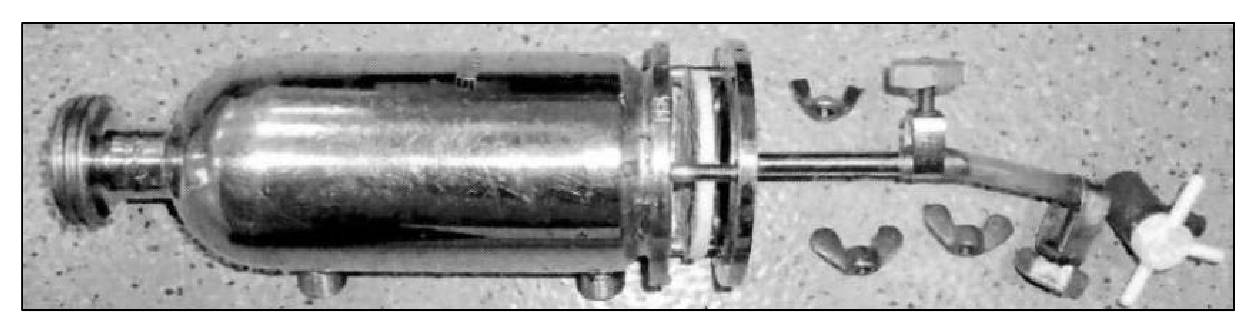


Abb. E.1: Photographie des zur Bestimmung des Wasserwertes verwendeten Laborfilters

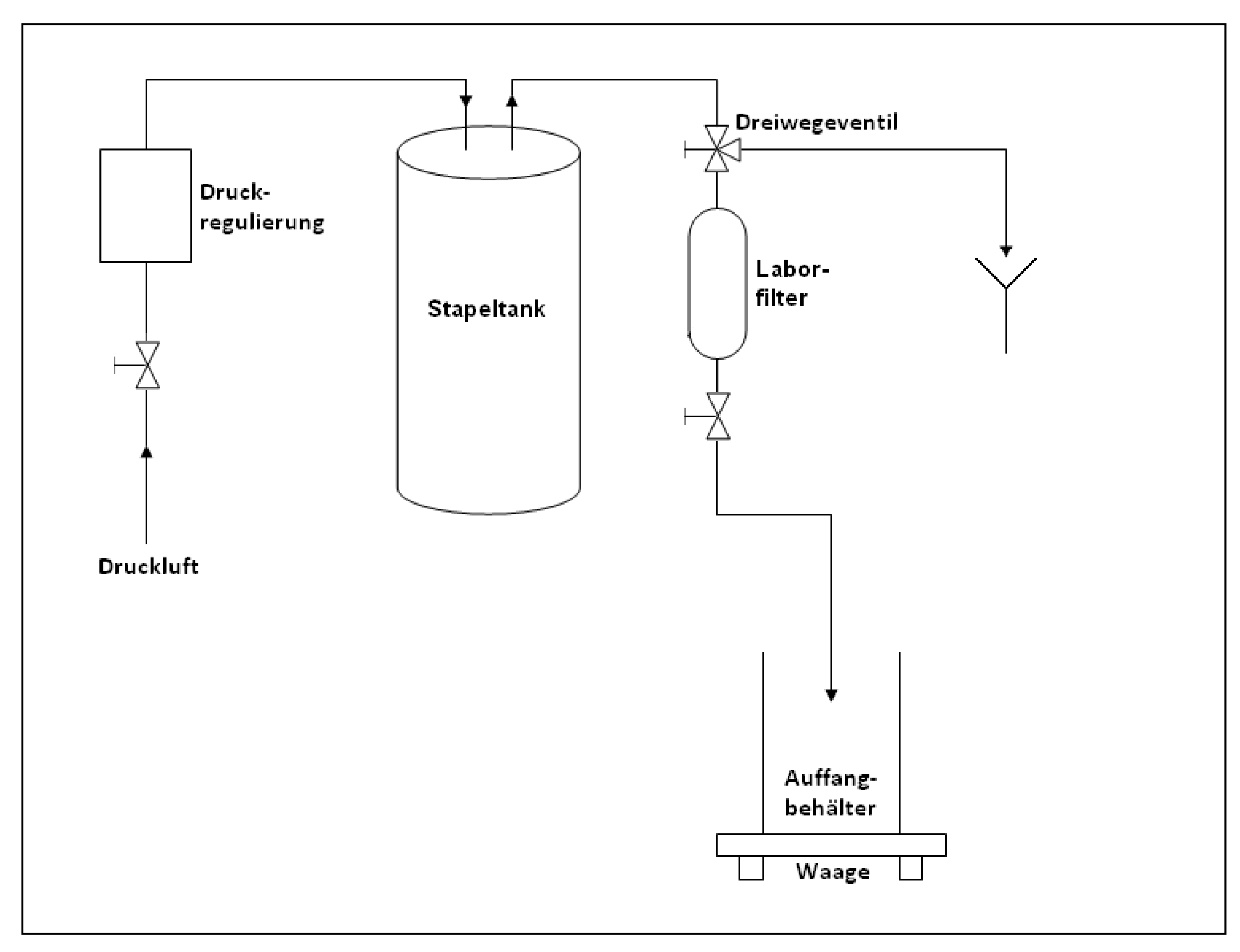


Abb. E.2: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Wasserwertes

Anhang F: Standardanalysenmethoden

Tab. F.1: Standardanalysemethoden

Methode	Vorschrift
Silizium	DIN EN ISO 11885 E22
Phosphor	DIN EN ISO 11885 E22
Bor	DIN EN ISO 11885 E22
Barium	DIN EN ISO 11885 E22
Kobalt	DIN EN ISO 11885 E22
Molybdän	DIN EN ISO 11885 E22
Strontium	DIN EN ISO 11885 E22
Arsen	DIN EN ISO 11969 D18
Kalzium	DIN EN ISO 11885 E22
Magnesium	DIN EN ISO 11885 E22
Kalium	DIN EN ISO 11885 E22
Natrium	DIN EN ISO 11885 E22
Eisen	DIN EN ISO 11885 E22
Kupfer	DIN EN ISO 11885 E22
Mangan	DIN EN ISO 11885 E22
Zink	DIN EN ISO 11885 E22
Aluminium	DIN EN ISO 11885 E22
Osmolalität	Bestimmung mittels CryoStar, Fa. Funke - Dr. N. Gerber Labortechnik (Berlin)
Laborquotient	MEBAK II 2.10.2
Stammwürze	MEBAK II 2.10.2.3
Alkohol	MEBAK II 2.10.6.3
scheinbarer Extrakt	MEBAK II 2.10.6.3
wirklicher Extrakt	MEBAK II 2.10.6.3
Vergärungsgrad	MEBAK II 2.10.6.3
pH	MEBAK II 2.14
Farbe	MEBAK II 2.13.2
Gesamt-Stickstoff	MEBAK II 2.8.1.1
koagulierbarer Stickstoff	MEBAK II 2.8.2
hochmolekularer Stickstoff	MEBAK II 2.8.3.1
niedermolekularer Stickstoff	MEBAK II 2.8.4

Methode	Vorschrift
mittelmolekularer Stickstoff	MEBAK II 2.8.3.2
FAN (leicht assimilierbarer Stickstoff)	MEBAK II 2.8.4.1.1
Gesamtpolyphenole	MEBAK II 2.17.1
Anthocyanogene	MEBAK II 2.17.2
Tannoide	MEBAK II 2.17.3
Trübung	MEBAK II 2.15.1.2
Vitamin B_2	HPLC

Anhang G: Einzelergebnisse der Permeabilitätsmessung

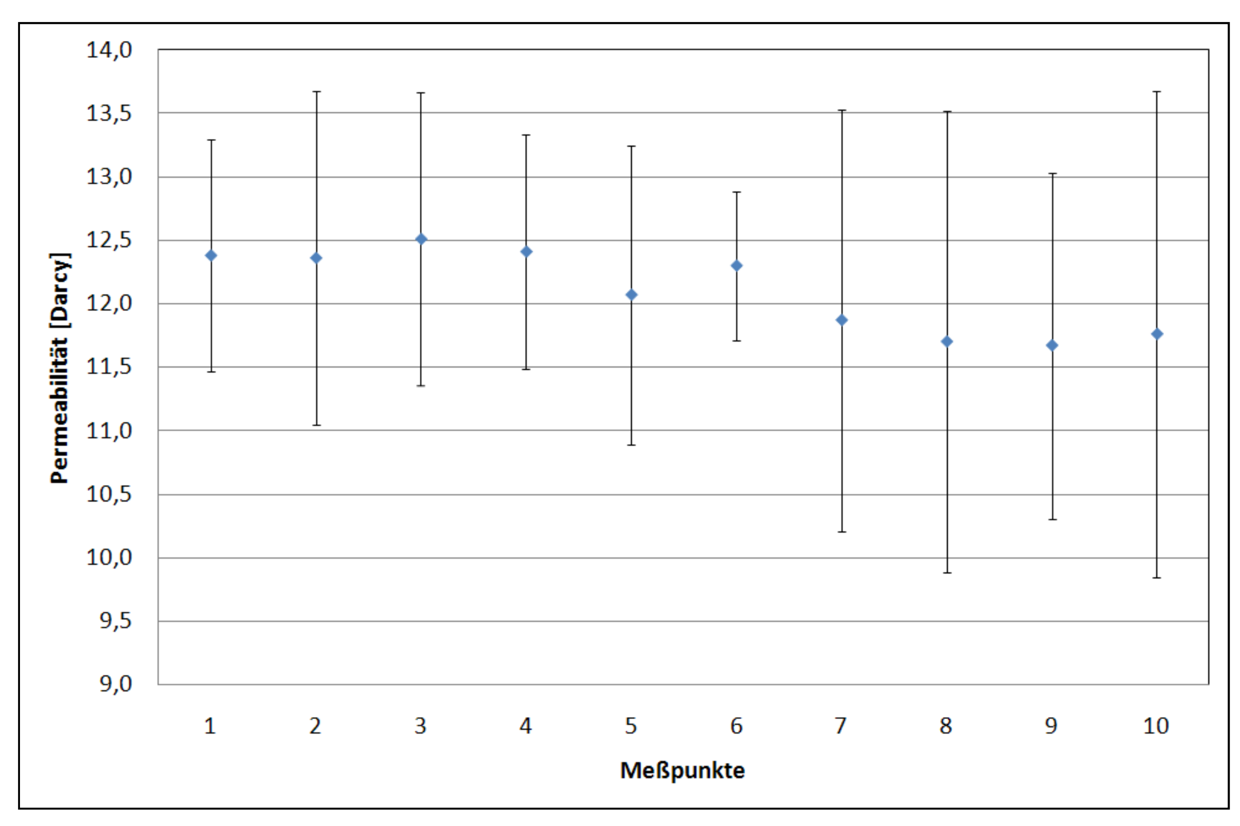


Abb. G.1: Darcy-Werte von Fibroklar Typ C mit Konfidenzintervallen

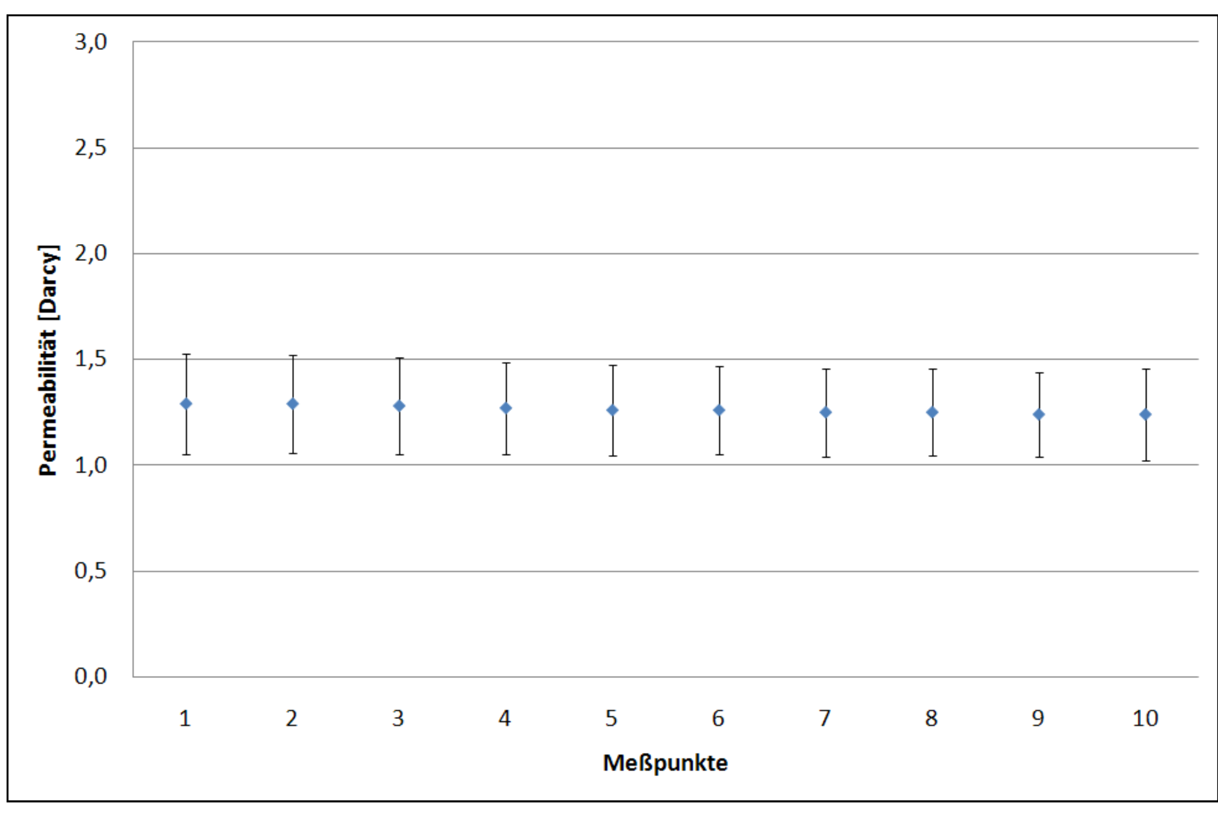


Abb. G.2: Darcy-Werte von MIX 1u mit Konfidenzintervallen

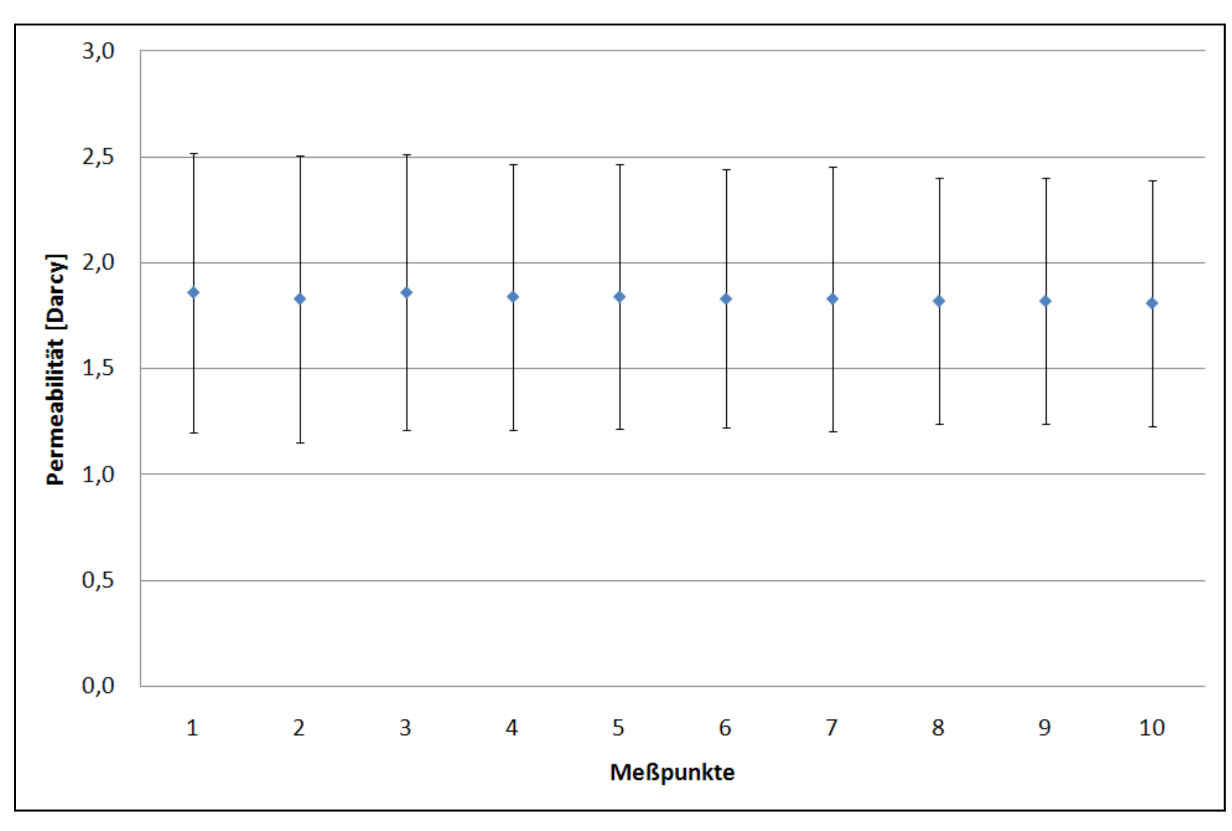


Abb. G.3: Darcy-Werte von MIX KF4 mit Konfidenzintervallen

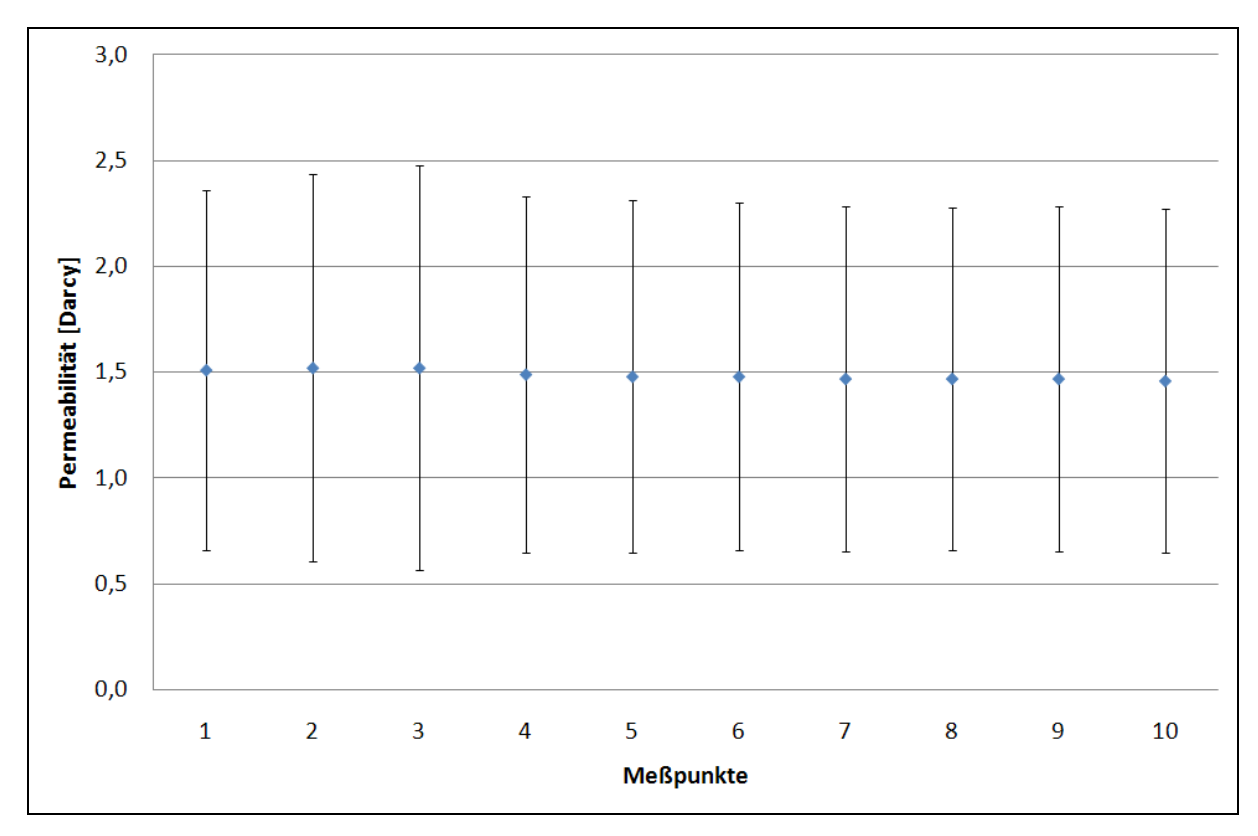


Abb. G.4: Darcy-Werte von MIX KF5 mit Konfidenzintervallen

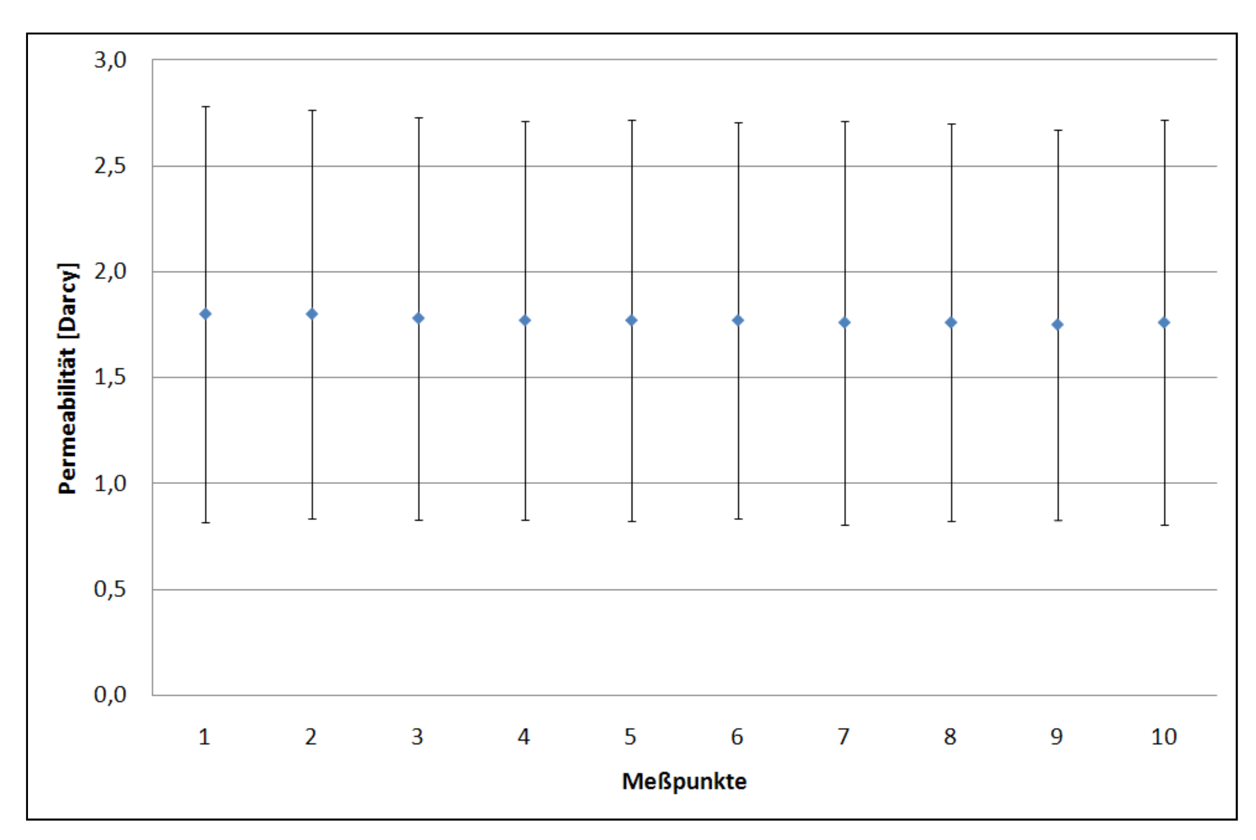


Abb. G.5: Darcy-Werte von MIX KF6 mit Konfidenzintervallen

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Quellenverzeichnis

[1] AbfAblV: Abfallablagerungsverordnung vom 20. Februar 2001 (BGBl. I S. 305), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 13. Dezember 2006 (BGBl. I S. 2860).

[2] Agrilectric Research Company: Produktinformationen, 2009.

[3] Alles, C.: Prozeßstrategien für die Filtration mit kompressiblen Kuchen. Dissertation, TH Karlsruhe, 2000.

[4] Anger, H.-M.: Sicherung der nichtbiologischen Stabilität eines Bieres als wichtiger Baustein zur Garantie der Mindesthaltbarkeitsdauer. Brauwelt 125 (1995), S. 501-508.

[5] Anlauf, H.: Standardfiltertests zur Bestimmung des Kuchen- und Filtermediumwiderstandes bei der Feststoffabtrennung aus Suspensionen (Teil 1). F&S 8 (1994), S. 63-70.

[6] Anlauf, H.: Standardfiltertests zur Bestimmung des Kuchen- und Filtermediumwiderstandes bei der Feststoffabtrennung aus Suspensionen (Teil 2). F&S 8 (1994), S. 116-126.

[7] Anlauf, H.: Standardfiltertests zur Bestimmung des Kuchen- und Filtermediumwiderstandes bei der Feststoffabtrennung aus Suspensionen. Chemie-Ingenieur-Technik 66 (1994), S. 1069-1071.

[8] Annemüller, G.: Über die Filtrierbarkeit des Bieres - Beurteilung und Einfluß der Inhaltsstoffe. Monatsschrift für Brauwissenschaft 44 (1991), S. 64-71.

[9] Annemüller, G.; Schnick, T.: Ein Vorschlag für einen Filtrierbarkeits- und Stabilitäts-Check im unfiltrierten Lagerbier. Brauwelt 138 (1998), S. 2128-2135.

[10] AVA Abfallverwertung Augsburg GmbH: mündliche Mitteilung am 12.11.2009.

[11] Back, W.: mündliche Mitteilung auf dem 38. Technologischen Seminar, Weihenstephan, 2005.

[12] Baur, G.: Quantitative und qualitative Evaluierung und Optimierung der Medienströme bei Praxis - Systemen und -Verfahren zur Bierfiltration und kolloidalen Stabilisierung. Dissertation, TU München, 2000.

[13] Bijsterbosch, B.H.: Zur Stabilität von Kolloiden in wäßrigen Systemen. Die Rolle des Zetapotentials und der Einfluß adsorbierter Polymere. Zeitschrift für Wasser- und Abwasser-Forschung 16 (1983), S. 125-131.

[14] BioAbfV: Bioabfallverordnung vom 21. September 1998 (BGBl. I S. 2955), zuletzt geändert durch Artikel 5 der Verordnung vom 20. Oktober 2006 (BGBl. I S. 2298).

[15] Blümelhuber, G.: Kieselgurschlämme? Entsorgungsprobleme? Brauwelt 147 (2007), S. 757-760.

[16] Blümelhuber, G.; Bleier, B.; Meyer-Pittroff, R.: Untersuchungen an einem alternativen Filterhilfsmittel auf Zellulosefaserbasis. Brauwelt 143 (2003), S. 244-246.

[17] Bonacchelli, B.; Harmegnies, F.; Tigel, R.: Bierfiltration mit regenerierbaren Filterhilfsmitteln: halbindustrielle Ergebnisse. Proceedings of the 27th EBC Congress (1999), S. 807-814, Hans Carl, Nürnberg.

[18] Boulton, C.; Quain, D.: Making Choices. Brewer's Guardian 137 (2008), S. 24-28.

[19] Braun, M.; Teichert, O.; Zweck, A.: Übersichtsstudie Biokatalyse in der industriellen Produktion. Fakten zur weißen Biotechnologie. VDI, Düsseldorf, 2007.

[20] Brenner, F.; Oechsle, D.: Tendenzen in der Bierfiltration. Brauwelt 127 (1987), S. 118-125.

[21] Brocheton, S.; Hermia, J.; Rahier, G.; van den Eynde, E.: Principes d'un nouveau procédé de filtration de la bière. Proceedings of the 25th EBC Congress (1995), S. 427-436, Hans Carl, Nürnberg.

[22] Clark, B.E.; Crabb, D.; Lovell, A.L.; Smith, C.: The use of silica hydrogels for combined filtration and stabilisation. The Brewer 66 (1980), S. 168-171.

[23] Coote, N.: Neue Filterhilfsmittel mit Kieselgeleigenschaften reduzieren Kosten. Brauwelt 150 (2010), S. 405-407.

[24] De Clerck, J.: Lehrbuch der Brauerei, Band 2. VLB, Berlin, 1952.

[25] Deutscher Bundestag, 14. Wahlperiode, 2002: Schlussbericht der Enquete-Komimission Globalisierung der Weltwirtschaft - Herausforderungen und Antworten. Drucksache 14/9200, 12. Juni 2002.

[26] Donhauser, S.; Wagner, D.; Walla, G.: Praktische Erfahrungen mit modernen Filtersystemen. Brauwelt 128 (1988), S. 108-116.

[27] Donhauser, S.; Wagner, D.; Waubke, C.: Bierfiltration ohne Kieselgur. Brauwelt 128 (1988), S. 1938-1946.

[28] Dreier, W.: Beitrag zur Kenntnis der Filtrationsvorgänge. Dissertation, ETH Zürich, 1957.

[29] Drost, M.A.: Methoden zur Untersuchung der Auswirkungen mechanischer Belastung auf kolloidale Struktur, Rheologie und Filtrationsverhalten von Bier. Dissertation, ETH Zürich, 1999.

[30] DüV: Düngeverordnung vom 10. Januar 2006 (BGBl. I S. 20).

[31] Eberhard, M.: Optimisation of Filtration by Application of Data Mining Methods. Dissertation, TU München, 2006.

[32] Eiselt, G.: Untersuchungen über hochmolekulares Beta-Glucan. Dissertation, TU Berlin, 1995.

[33] Eiselt, G.; Back, W.; Gerdes, E.: Anschwemmfiltration mit organischen Filterhilfsmitteln: Erfahrungen im Technikumsmaßstab und im großtechnischen Einsatz. Proceedings of the 27th EBC Congress (1999), S. 797-806, Hans Carl, Nürnberg.

[34] Eisenring, R.: Untersuchung der Filtrierbarkeit und kolloidalen Stabilität von Bier und anderen Getränken. Dissertation, ETH Zürich, 1995.

[35] Esser, K.D.: Zur Messung der Filtrierbarkeit. Monatsschrift für Brauerei 25 (1972), S. 145-151.

[36] Esser, K.D.; Schildbach, R.: Untersuchungen zur Vorhersage der Filtrierbarkeit des Bieres. Monatsschrift für Brauerei 25 (1972), S. 280-285.

[37] Eßlinger, H.M.: Einflußfaktoren auf die Filtrierbarkeit des Bieres. Dissertation, TU München, 1985.

[38] Eßlinger, H.M.: Filtration in der Brauerei. Brauwelt 132 (1992), S. 611-613.

[39] European Brewery Convention [Hrsg.]: Analytica - E.B.C. Section 10 Process Aids (8. veränd. Ausgabe). Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, 2009.

[40] Evers, H.: Ersatz der Kieselgur bei der Bierfiltration durch ein regenerierbares Filterhilfsmittel. Dissertation, TU Berlin, 1996.

[41] Fengel, D.; Wegener, G.: Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, 1989.

[42] Fischer, W.; Dülsen, R.; Schnick, T.; Plank, A.: Die Kieselgur - wichtigstes Filterhilfsmittel der Anschwemmfiltration in Kombination mit anderen Filterhilfs- und Klärmitteln. Brauwelt 137 (1997), S. 2056-2059.

[43] Ford, C.M.; Stewart, D.; Barski, M.; Evans, E.: Entwicklung und Validierung eines schnellen Tests zur Überprüfung der Filtrierbarkeit von Würze und Bier. Monatsschrift für Brauwissenschaft 54 (2001), S. 87.

[44] Freeman, G.: The move to crossflow. Brewer's Guardian 136 (2007), S. 46-50.

[45] Fütterer, R.: Filterhilfsmittel - Wirkungsweise, spezifische Eigenschaften und Möglichkeiten zur Qualitätskontrolle, Teil II. Chemische Technik 29 (1977), S. 18-24.

[46] FuttMV: Futtermittelverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 24. Mai 2007 (BGBl. I S. 770), zuletzt geändert durch die Verordnung vom 15. Dezember 2008 (BGBl. I S. 2483).

[47] Gasper, H. [Hrsg.]; Oechsle, D. [Hrsg.]; Pongratz, E. [Hrsg.]: Handbuch der industriellen Fest/Flüssig-Filtration. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

[48] Gattermayer, J.: Darstellung von kationischen Zellstoffen und Untersuchung der Wirkungsmechanismen bei ihrem Einsatz in der Papierherstellung. Dissertation, TU Darmstadt, 2001.

[49] Geiger, E.; Wagner, D.; Lipps, M.: Perlite als Alternative zur Kieselgur bei der Bierfiltration. Der Weihenstephaner 68 (2001), S. 159-161.

[50] Gruber E.; Schempp, W.; Granzow, C.; Ott, T.: Untersuchung der Synthesebedingungen und der Eigenschaften von kationisierten Zellstoffen und ihrer Einsatzmöglichkeiten als umweltfreundliche Papierhilfsmittel. Abschlussbericht über das AiF-Projekt Nr. 10210, TU Darmstadt, 1998.

[51] Gruber, E.; Pätzold, R.; Gattermayer, J.: Entwicklung von modifizierten Zellstoffen und Stärken zur Entfernung von Störstoffen aus Papier- Fabrikationswässern bzw. zur Fixierung im Papier. Abschlussbericht über das AiF-Projekt Nr. 11421N, TU Darmstadt, 2000.

[52] Grund, H.; Neukirchner, G.; Becker, H.: Entkeimungsfiltration mit regenerierbarem Filterhilfsmittel. Brauwelt 130 (1990), S. 2164-2168.

[53] Gupte, A.R.: Experimentelle Untersuchung der Einflüsse von Porosität und Korngrößenverteilung im Widerstandsgesetz der Porenströmung. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1970.

[54] Hackel-Stehr, K.: Das Brauwesen in Bayern vom 14. bis 16. Jahrhundert, insbesondere die Entstehung und Entwicklung des Reinheitsgebotes (1516). Inaugural-Dissertation, Berlin, 1987.

[55] Hahn, A.F.: Die kieselgurfreie Bierfiltration auf dem Prüfstand. Brauindustrie 93 (2008), S. 34-35.

[56] Hartmann, K.: Bedeutung rohstoffbedingter Inhaltsstoffe und produktionstechnologischer Einflüsse auf die Trübungsproblematik im Bier. Dissertation, TU München, 2006.

[57] Hebmüller, F.: Einflußfaktoren auf die Kieselgurfiltration von Bier. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2003.

[58] Heldt, H.-W.; Picchulla, B.: Pflanzenbiochemie. 4. Auflage. Spektrum, Heidelberg, 2008.

[59] Hertel, M.: Abfallarme Klärfiltration in Brauereien. BIfA-Texte Nr. 12. BIfA, Augsburg, 1999.

[60] Höflinger, W.; Graf, J.: Wirtschaftlichkeit der kieselgurfreien Bierfiltration. Brauwelt 15 (2005), S. 466-471.

[61] Höhn, G.: Neue Wege im Recycling von Kieselgur. Brauwelt 139 (1999), S. 992.

[62] Huber, E.: Die Trübungsmessung: Grundlagen, Anwendung und Grenzen. Sonderdruck der Sigrist-Photometer AG, Ennetbürgen, 1997.

[63] Hums, N.: Wissenschaftliche Grundlagen und Stand der Technik des Bierstabilisierungsverfahrens mit PVPP im Recycling. Monatsschrift für Brauerei 34 (1981), S. 83-85.

[64] Husemann, K.; Hebmüller, F.; Eßlinger, M.: Bedeutung der Tiefenfiltration bei der Kieselgurfiltration von Bier (1). Monatsschrift für Brauwissenschaft 55 (2002), S. 46-50.

[65] International Agency for Research on Cancer [Hrsg.]: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 68: Silica, Some Silicates, Coal Dust and para-Aramid Fibrils. IARC, Lyon, 1997.

[66] Kain, J.: Entwicklung und Verfahrenstechnik eines Kerzenfiltersystems (Twin-Flow-System) als Anschwemmfilter. Dissertation, TU München, 2005.

[67] Kaltner, D.: Untersuchungen zur Ausbildung des Hopfenaromas und technologische Maßnahmen zur Erzeugung hopfenaromatischer Biere. Dissertation, TU München, 2000.

[68] KHS Maschinen- und Anlagenbau AG: Produktinformationen, 2006.

[69] KHS Maschinen- und Anlagenbau AG: Produktinformationen, 2010.

[70] Kräuter, A.: Sorption organischer Wasserschadstoffe an abgestorbene pflanzliche Biomasse. Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, 2001.

[71] Kreisz, S.: Der Einfluß von Polysacchariden aus Malz, Hefe und Bakterien auf die Filtrierbarkeit von Würze und Bier. Dissertation, TU München, 2003.

[72] Kreisz, S.: Skriptum Filtrationstechnisches Seminar. Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I, Freising-Weihenstephan, 2007.

[73] Krottenthaler, M.; Zanker, G.; Gaub, R.; Back, W.: Sterilfiltration von Bier mit Hilfe von Membranen - ökonomische und physiologische Perspektiven. Proceedings of the 29th EBC Congress (2003), Elektronische Ressource, Nr. 28, Hans Carl, Nürnberg.

[74] Kunze, W.: Technologie Brauer und Mälzer, 9. überarbeitete Auflage, VLB, Berlin, 2007.

[75] Leonhart, R. [Hrsg.]: Lehrbuch Statistik, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. Huber, Bern, 2009.

[76] Li, W.; Kiser, C.; Richard, Q.: Quality Test of Rice Hull Ash Filter Aids. Paper presented at the American Filtration & Separations Society 2005 International Topical Conferences & Exosition, Ann Arbor.

[77] Liu, Z.: Untersuchungen über das Verhalten zellulosehaltiger Filterhilfsmittel für den Einsatz bei der Bierfiltration. Dissertation, TU Berlin, 1997.

[78] Luckert, K. [Hrsg.]: Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung. Vulkan, Essen, 2004.

[79] Ludwig, A.: Zur Verbesserung der Langzeitstabilität von Verfahren mit immobilisierter Hefe bei der Hauptgärung. Dissertation, TU Berlin, 2003.

[80] Lyko, H.: Filter und Filtermittel zur Tiefenfiltration von Bier. F&S 22 (2008), S. 196-198.

[81] Maiwald, R; Hebmüller, F.; Böhme, K.; Jörgens, F.: Neues Verfahren zur thermischen Regenerierung von Kieselgur. Brauwelt 139 (1999), S. 2044-2051.

[82] Manger, H.-J.: Fortschritte in der Trübungsmessung. Brauerei Forum 25 (2010), Nr. 2, S. 8-11.

[83] Matzmorr, W.; Werner, U.: Verbesserung des Filtrationsvermögens von Filterschichten durch Modifizierung der Oberflächenladung. Chemie-lngenieur-Technik 58 (1986), S. 230-231.

[84] Miedaner, H. [Hrsg.]: Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), Brautechnische Analysenmethoden, Band II (4. Ausgabe). Selbstverlag der MEBAK, Freising-Weihenstephan, 2002.

[85] Moll, M.: Les adjuvants et supports de filtration de la bière. Bios 5 (1974), S. 101-110.

[86] Niemsch, K.; Heinrich, T.: Vorklärung, Filtrierbarkeit, Klarheit des Bieres. Brauindustrie 78 (1993), S. 108-112.

[87] Oechsle, D; Gottkehaskamp, L.; Bauer, W.; Schlenker, R. W.: Automatisierte Sterilfiltration mit regenerierbaren Filterhilfsmitteln. Brauindustrie 78 (1993), S. 102-106.

[88] Oechsle, D.; Brenner, F.: Die Schichtenfiltration. Getränketechnik 4 (1988), S. 232-247.

[89] Oechsle, D.; Gottkehaskamp, L.; Baur, W.: Advances in Automated Sterile Filtration with Regenerable Filter Aids. Brewer's Guardian 122 (1993), S. 20-23.

[90] Oechsle, D.; Gottkehaskamp, L.; Baur, W.: New Procedure for Fine-Sterile Filtration by Means of Regenerable Filter Agents in the Primus-Filter (RFM-Process). MBAA Technical Quaterly 29 (1992), S. 101-105.

[91] Peinert, J.-C.: Partikelgröße – Indikator für die Trübungsstabilität von Bier. Brauwelt 146 (2006), S. 478-481.

[92] Penschke, A.: Konservierung von Trebern und Kieselgurschlamm für einen Einsatz in Ziegeln und Kalksandstein. Dissertation, TU München, 1998.

[93] Pfaller, B.: Vortrag auf dem 15. Deutschen Brauertag in: 15. Deutscher Brauertag - Branche diskutierte Trends. Brauerei Forum 23 (2008), Nr. 6, S. 6-9.

[94] Pfenninger, H. [Hrsg.]: Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), Brautechnische Analysenmethoden, Band III (1. Ausgabe). Selbstverlag der MEBAK, Freising-Weihenstephan, 1982.

[95] Pfenninger, H. [Hrsg.]: Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), Brautechnische Analysenmethoden, Band III (3. Ausgabe). Selbstverlag der MEBAK, Freising-Weihenstephan, 1993.

[96] Pfenninger, H. [Hrsg.]: Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission (MEBAK), Brautechnische Analysenmethoden, Band IV (2. Ausgabe). Selbstverlag der MEBAK, Freising-Weihenstephan, 1998.

[97] Pöschl, M.; Zimmermann, U.; Geiger, E.: Historischer Überblick über die Bierfiltration und Bierstabilisierung. Der Weihenstephaner 75 (2007), S. 117-121.

[98] Precht, M. [Hrsg.]: Angewandte Statistik 1, 7. durchgesehene Auflage. Oldenbourg, München, 2005.

[99] PRORHEO GmbH: Produktinformationen, 2009.

[100] Raible, K.; Heinrich, T.; Niemsch, K.: Eine einfache, neue Methode zur Bewertung der Filtrationseigenschaften von Bier. Monatsschrift für Brauwissenschaft 43 (1990), S. 60-65.

[101] Raible, K.; Mohr, U.-H.; Bantleon, H.; Heinrich, T.: Kieselsäuresol – ein Bierstabilisierungsmittel zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften von Bier. Monatsschrift für Brauwissenschaft 36 (1983), S. 76-82.

[102] Raistrick, J.H.: The Relevance of Zeta Potential to the Filtration of Small Particles from Potable Liquids. Filtration & Separation 20 (1983), S. 124-126.

[103] Raistrick, J.H.: Advantages of Adsorptive Filtration. Filtration & Separation 23 (1986), S. 354-357.

[104] Reed, R.J.R.: Centenary Review Article - Beer Filtration. Journal of the Institute of Brewing 92 (1986), S. 413-419.

[105] Ruß, W.: Möglichkeiten zur Verwertung der Reststoffe Treber, Kieselgurschlamm und Altetiketten bei der Herstellung von Asphaltbeton und Ziegeln. Dissertation, TU München, 1995.

[106] Ruß, W.; Meyer-Pittroff, R.: Rechtliche Vorschriften für Kieselgur. Brauwelt 141 (2001), S. 343-346.

[107] Ruß, W.; Schmid, N.; Meyer-Pittroff, R.: Thermische Behandlung von Kieselguren zur Verbesserung der filtrationstechnischen Eigenschaften und zum Recycling von Kieselgurschlamm. Monatsschrift für Brauwissenschaft 56 (2003), S. 134-140.

[108] Sandermann, W.: Die „wahren“ Dimensionen im makromolekularen Bereich. Holz als Roh- und Werkstoff 31 (1973), S. 11.

[109] Schleicher, T.: Flußkalzinierung von Kieselgur. Vortrag auf dem WBC 2008. Ref. Brauindustrie 93 (2008), S. 88.

[110] Schleicher, T.; Smejkal, Q.; Martin, A.; Russ, W.; Faulstich, M.: Influences of the Type of Fluxing Agent during Fluxcalcination of Kieselguhr on Formation of Crystalline Phases. Monatschrift für Brauwissenschaft 62 (2009), S. 67-82.

[111] Schmid, N.; Gottkehaskamp, L.; Zeiler, M.; Ziehl, J.; Haase, P.; Dathe, A.; Austel, S.; Roth, U.; Rommel, W.: Praxisergebnisse mit der Befis-Technologie. Brauwelt 145 (2005), S. 747-754.

[112] Schmid, N.: Verbesserung der filtrationstechnischen Eigenschaften von Filterhilfsmitteln durch ein thermisches Verfahren. Dissertation, TU München, 2002.

[113] Schmidt, O.: Mit Kieselgur oder Zellulose? Das Deutsche Weinmagazin 59 (2004), S. 29-35.

[114] Schnick, T.: Untersuchung zur Klärwirkung modifizierter Kieselsole und Kieselsolgemische am Beispiel einer Modelltrübungssuspension. Dissertation, TU Berlin, 2003.

[115] Schur, F.: Bierfiltration und Einflüsse auf die Bierfiltrierbarkeit. Proceedings of the 22nd EBC Congress (1999), S. 371-383, Hans Carl, Nürnberg.

[116] Schütz, M.; Hartmann, K.; Herrmann, M.; Keßler, M.; Kreisz, S.; Krottenthaler, M.; Schneeberger, M.; Thiele, F.; Zarnkow, M.; Back, W.; Mezger, R.: Analytische Kontrollmöglichkeiten zur Optimierung technologischer Prozesse, Teil 2. Brauwelt 146 (2006), S. 312-316.

[117] Schütz, M; Hartmann, K.; Herrmann, M.; Keßler, M.; Kreisz, S.; Krottenthaler, M.; Schneeberger, M.; Thiele, F.; Zarnkow, M.; Back, W.; Mezger, R.: Analytische Kontrollmöglichkeiten zur Optimierung technologischer Prozesse, Teil 3. Brauwelt 146 (2006), S. 396-401.

[118] Selig, R.: Quer zum Strom. Brauindustrie 93 (2008), S. 36-37.

[119] Siebert, K.J.; Reid, D.S.; Blum, P.H.; Grabowski, D.W.: Assessment of filterability of beer and wort. MBAA Technical Quaterly 21 (1984), S. 112-123.

[120] Sorrentino, J.A.; Anlauf, H.: Influence of Particle Size Distribution on Cake Permeability. WFC 8 Proceedings 1 (2000) Nr. 4, S. 45-49.

[121] Speckner, J.; Kieninger, H.: Zellulose als Filterhilfsmittel. Brauwelt 124 (1984), S. 2058-2066.

[122] SR 910.18 (Verordnung vom 22. September 1997 über die biologische Landwirtschaft und die Kennzeichnung biologisch produzierter Erzeugnisse und Lebensmittel (Bio-Verordnung, AS 1997 2498) in der Fassung der Änderung vom 18. November 2009 (AS 2009 6317))

[123] SR 910.181 (Verordnung des Eidgenössischen Volksdepartements vom 22.September.1997 über die biologische Landwirtschaft (AS 1997 2519) in der Fassung der Änderung vom 18. November 2009 (AS2009 6337))

[124] Steffens, V.: Aus Holz wird Papier. Elektronische Ressource, coTec, Rosenheim, 2002.

[125] Stewart, D.; Freeman, G.; Evans, E.: Development and Assessment of a Small-Scale Wort Filtration Test for the Prediction of Beer Filtration Efficiency. Journal of the Institute of Brewing 106 (2000), S. 361-366.

[126] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 2. Springer, Berlin, 1994.

[127] Tesch, H.: Asbestersatz - Filterflocken mit positivem elektrokinetischem (Zeta)-Filtrationspotential. Brauindustrie 73 (1988), S. 540-542.

[128] URL: http://www.bio-energie.de/biogas.html
Informationen über Biogasanlagen, Zugriff am 12.11.2009.

[129] URL: http//www.bmelv.de/cln_172/SharedDocs/Standardartikel/Landwirtschaft/Oekolandbau/Bio-Siegel.html
Informationen über das staatliche Biosiegel, Zugriff am 12.10.2009.

[130] URL: http://www.oekoregelungen.de/private_richtlinien.php?id=205
Informationen über private Richtlinien in Deutschland, Zugriff am 30.10.2009

[131] URL: http://www.sympatec.com/DE/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html
Laserbeugung, Zugriff am 16.7.2010.

[132] URL: http://www.dlg.org/positivliste.html
Positivliste für Einzelfuttermittel, Zugriff am 12.11.2009.

[133] URL: http://www.bio-suisse.ch/media/de/pdf2009/RL-Ws/weisungen-liz_2009_d.pdf
Private Richtlinien der Bio Suisse, Zugriff am 05.11.2009

[134] URL: http://www.bio-energie.de/biogas/was-ist-biogas.html
Was ist Biogas? Zugriff am 12.11.2009.

[135] URL: http://www.basf-chemitrade.de/images/stories/broschueren
Wir schaffen Klarheit, Zugriff am 23.04.2009

[136] Van Gastel, L.A.; van Veldhuizen, H.: Examen de la masse filtrante et de la filtration de la bière. Revue Internationale de Brasserie et de Malterie (1947) Nr. 3-4, S. 33-45.

[137] Verordnung (EG) Nr. 834/2007 des Rates vom 28. Juni 2007 über die ökologische/biologische Produktion und die Kennzeichnung von ökologischen/biologischen Erzeugnissen und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 2092/91 (ABl. S. L 189/1).

[138] Verordnung (EG) Nr. 889/2008 der Kommission vom 5. September 2008 mit Durchführungsvorschriften zur Verordnung (EG) Nr. 834/2007 des Rates über die ökologische/biologische Produktion und die Kennzeichnung von ökologischen/biologischen Erzeugnissen hinsichtlich der ökologischen/biologischen Produktion, Kennzeichnung und Kontrolle (ABl. S. L 250/1).

[139] Villar, J.C.; Canety, R.E.; Mangmelly, E.A.: Why adding rice hull ash can benefit beer clarification. Filtration & Separation 41 (2004), S. 32-33.

[140] VorlBierG: Vorläufiges Biergesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 29. Juli 1993 (BGBl. I S. 1399-1401), zuletzt geändert durch Art. 7 Nr. 1 G zur Neuordnung d. Lebensmittel- u. FuttermittelR vom 1. 9. 2005 (BGBl. I S. 2618).

[141] Wackerbauer, K.; Evers, H.: Kieselguhr-free filtration by means of the F&S System. Brauwelt International 11 (1993), S. 128-132.

[142] Wackerbauer, K.; Evers, H.; Kaufmann, B.: Improvement of Measurement of Haze during Final Beer Filtration. MBAA Technical Quarterly 29 (1992), S. 73-77.

[143] Wackerbauer, K.; Gaub, R.: F&S Filtration in der praktischen Erprobung. Brauwelt 129 (1989), S. 1680-1689.

[144] Willmar, H.: Einsatz von Stärke und Zellstoff. Brauwelt 125 (1985), S. 126-129.

[145] Yasar, S.: Beurteilung der technologischen Qualität von Zellulose, Hemizellulosen und Lignin bei Miscanthus 'Giganteus' uns Cannabis sativa L. Dissertation, Universität Wien, 1999.

[146] Zapf, H.: Biersteuergesetz. Verlag H. W. Müller, Berlin, 1918.

[147] Zeller, A.; Schwarz, A.; Forte, C.; Evers, H.: New Filter System for Kieselguhr-Free Filtration of Beer - Concept and Practical Results. Vortrag auf dem WFC 10 (2008).

[148] Zürcher, C.; Krauß, G.; Eifler, K.-J.; Kursawe, R.: Vorhersage der Filtrierbarkeit von Bier. Monatsschrift für Brauerei 25 (1972), S. 178-186.